Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

162. BAND, 2. HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 6. JUNI 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 162 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen Seite

Pilz, W., Die analytische Verwendung von Eisen(III)-Hydroxamaten I. Mitteilung. Allgemeine Reaktionsbedingungen in wäßriger Lösung. Mit 4 Textabbildungen . . 81

Bose, J. C., K. Srinivasulu, and Bh. S. V. Raghava Rao, Gossypin-A Colorimetric Reagent for Beryllium. With 2 Figures in the text 93

Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty, 2-Mercapto-benzothiazole as an Analytical Reagent. Estimation of Palladium. With 1 Figure in the text 96

Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty, 2-Mercapto-benzimidazole as an Analytical Reagent. Estimation of Palladium. With 1 Figure in the text 101

Wagner, F., Photometrische Bestimmung kleinster CN^-- und SCN^--Gehalte in Abwässern der Erdölverarbeitung. Mit 7 Textabbildungen 106

Vietti-Michelina, M., Chromatographische Trennung des m-Aminophenols von Natrium-p-Aminosalicylat 116

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der ärztlichen Abteilung und dem org. analyt. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Die analytische Verwendung von Eisen(III)-Hydroxamaten

I. Mitteilung

Allgemeine Reaktionsbedingungen in wäßriger Lösung

Von

W. Pilz

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Februar 1958)

1. Allgemeines

Carbonsäureester setzten sich nach Jeanrenaud[12] in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin zu Hydroxamsäuren um, die mit Eisen(III)-salzen gefärbte Verbindungen liefern (Lossen[13]). Als erste haben Feigl, Anger u. Frehden[5] die Reaktion zum qualitativen Nachweis von Carbonsäureestern auf der Tüpfelplatte herangezogen. Auch Säurechloride, Säureamide und Säureanhydride reagieren ähnlich.

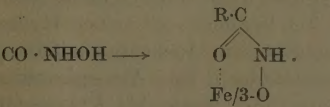
In der Folge haben viele Forscher versucht, die Färbung der Hydroxamsäure mit Eisen(III)-salzen zur quantitativen Bestimmung von Carbonsäureestern und Triglyceriden zu verwenden. Bei allen bekannt gewordenen Methoden unterscheidet man

1. die Reaktionslösung, die den zu bestimmenden Ester in einem Lösungsmittel, Hydroxylamin und Alkali enthält, wobei sich folgender Umsatz abspielt:

$$RCOOR' + NH_2OH = R \cdot CO \cdot NHOH + R'OH \quad \text{(Reaktion I)}$$

und

2. die Meßlösung, die aus der Reaktionslösung durch Zusatz von Säure, Eisen(III)-salzen und Auffüllen zu einem definierten Volumen erhalten wird:



(Reaktion II)

Nach Bayer u. Reuther[3] können je nach Bedingungen und Lösungsmittel drei verschiedene innere Komplexsalze von Hydroxamsäuren und Eisen mit verschiedenen Extinktionsmaxima entstehen. Dieselben Autoren stellen auch eine Konstitutionsaufklärung der Komplexe in Aussicht.

Im folgenden werden die Begriffe Reaktionslösung (Umsatz von Estern zu Hydroxamsäuren, meist kleines Volumen) und Meßlösung

(fertige, eisenhaltige, meßbereite Lösung mit definiertem Volumen) aus Gründen der besseren Übersicht gebraucht.

Sowohl Reaktionslösung als auch Meßlösung sind als wäßrige Lösungen, rein organische Lösungen oder als Mischungen von beiden angewendet worden. So verwendet Hill[10,11] diese Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung von Fetten und nach Methylierung mit Diazomethan in Äther auch von Fettsäuren. Zur Gewinnung der Hydroxamsäuren wird die ätherische Lösung mit alkoholischen Lösungen von $NH_2OH \cdot HCl$ und NaOH zur Trockene eingedampft, der Rückstand wird in einer alkoholischen Lösung von Eisen(III)-perchlorat in Gegenwart von Perchlorsäure gelöst und gegen einen Blindwert bei 520 mμ colorimetriert. Reaktion I wird stark alkalisch geführt, die Meßlösung ist stark sauer und hat eine Eisenkonzentration von 0,71 μMol/ml, ist also 0,71 millimolar an Fe.

Hestrin[9] beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Carbonsäureestern, insbesondere von Acetylcholin. Er findet eine Abhängigkeit der Farbdichte der Meßlösung vom p_H-Wert (Optimum ab p_H 1,2) und deren Eisenkonzentration (mindestens 90 μMol/ml; Zusätze von das Fe komplex bindenden Orthophosphaten machen eine weitere Steigerung der Eisenkonzentration notwendig).

Bauer, jr. u. Hirsch[2] bestimmen veresterte Fettsäuren im Blutserum und übernehmen dazu im wesentlichen die Methode von Hill[10,11], die auch von Appel u. Hansen[1] empfohlen wird. Buckles u. Thelen[4] verwenden die Reaktionen I und II zur qualitativen Bestimmung von Carbonsäureestern, Anhydriden usw.

Thompson[16] überprüft die Methode von Hill[10,11] und stellt dabei eine Abhängigkeit der gebildeten Hydroxamsäuremenge von der Reaktionszeit und der Art des Esters fest. Es werden 30 min als Reaktionszeit in Äther-Alkohol als Lösungsmittel bei 25° C empfohlen, die Eisenkonzentration der Meßlösung beträgt 0,94 μMol/ml, alle Reagentien werden in alkoholischer Lösung angewandt, was ein Abdampfen von Lösungsmittel beim Übergang von der ätherischen in die wäßrige Phase, wie es Hill[10,11] vorschreibt, unnötig macht. Im Vergleich mit reinen Hydroxamsäuren ergibt sich nach dieser Arbeitsweise eine Ausbeute von 86% (Essigsäureester) bzw. 84% (Propionsäureester). Die Absorptionsmaxima aller untersuchten (niedrigen) Fettsäuren liegen bei 520 mμ, die molaren Extinktionen sind voneinander verschieden (vgl. dazu Bayer u. Reuther[3]).

Goddu, LeBlanc u. Wright[6] arbeiten in alkoholischer Lösung und empfehlen als Optimum der Eisenkonzentration 2,1 μMol/ml, die optimale Säurekonzentration an $HClO_4$ liege bei 0,6 molar. Auch Hack[7] sowie Rapport u. Alonzo[15] verwenden dieselbe Methode mit nur geringfügigen Abänderungen.

Gey u. Schön[6] empfehlen, bei der Bestimmung von Fettsäureestern im Blut die Reaktion I in einem Lösungsmittelgemisch von Methanol, Äther und Wasser vorzunehmen, wobei der Endwert (80%iger Umsatz) erst nach 7 Std erreicht wird; das sich hierbei einstellende Gleichgewicht bleibe 44 Std unverändert. Neu ist auch die Verwendung eines Glykokollpuffers bei Reaktion I und II. In der nur 27 Vol-% Wasser enthaltenden Meßlösung wird von den Verfassern mit der Glaselektrode (!?) ein p_H-Wert von 1,2 gemessen, die Eisenkonzentration der Meßlösung beträgt 37 μMol/ml. Photometriert wird nicht gegen einen Blindwert, sondern gegen 75%iges Methanol bei 530 mμ—540 mμ.

Wegen der zum Teil sich sehr weitgehend widersprechenden Berichte aus der Literatur studierten wir die Reaktionen I und II eingehend, um zu einheitlichen, quantitativ analytisch tragbaren Verhältnissen zu kommen. Dabei stellte sich bald heraus, daß sich Ester niedriger, unverzweigter Fettsäuren unabhängig von der Alkoholkomponente in der Reaktion I anders verhalten, als Ester höherer Fettsäuren. In den folgenden Darlegungen sollen zunächst die allgemeinen Reaktionsbedingungen an den Estern der Essigsäure entwickelt werden. Die praktische analytische Verwertung, sowie das Verhalten von Estern höherer Säuren werden in weiteren Mitteilungen beschrieben.

Bei einer Nachprüfung der bisher bekannt gewordenen Methoden erhielten wir bei Einsatz derselben Estermenge, exakter Ausführung und Berechnung nach den Angaben der verschiedenen Autoren Schwankungen von 32% zwischen den einzelnen Verfahren. Außerdem war bei diesen umfangreichen Untersuchungen besonders auffallend, daß alle jene Methoden, bei denen in rein oder vorwiegend organischen Lösungsmitteln gearbeitet wurde, ungewöhnlich schlecht reproduzierbar waren. So wiesen 6 nebeneinander, mit denselben Reagentien, Pipetten usw. aufgearbeitete Ansätze Differenzen bis zu 23% im Resultat auf, was zum Teil wohl darauf zurückzuführen sein mag, daß sich in Abhängigkeit von z. B. Spuren Wasser Komplexe verschiedener Struktur, Absorptionsmaxima und molarer Extinktionskoeffizienten bilden können.

Wegen dieser großen, kaum beherrschbaren Unsicherheiten wurde dieser Weg verlassen und nach einer Möglichkeit gesucht, in wäßriger Lösung zu arbeiten. Alle folgenden Untersuchungen wurden entweder in rein wäßriger Lösung oder in Lösungen durchgeführt, die (bezogen auf die Meßlösung) höchstens 10% eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, z. B. niedere Alkohole usw. enthielten. Diese Menge organischer Lösungsmittel ist notwendig, um die vielfach in Wasser unlöslichen Ester bei der Reaktion I in Lösung zu halten, es tritt dadurch noch keinerlei Störung der Bestimmung ein, die genau so verläuft, wie in rein wäßriger Lösung.

Dieser Befund ermöglicht es, die Reaktion I in 10 ml eines 50%igen organischen Lösungsmittels (Volumen der Meßlösung 50 ml) auszuführen, wobei die zur Verarbeitung gelangenden Mikromengen Ester stets in Lösung gehalten werden können.

2. Umsatz von Estern mit alkalischem Hydroxylamin zu Hydroxamsäuren (Reaktion I)

Als Testlösung wurden 5 ml einer Lösung von Glykolmonomethylätheracetat passender Konzentration in Methanol verwendet. Bei einem gleichbleibenden großen Überschuß an Hydroxylamin wurde bei konstanter Temperatur und Reaktionsvolumen der Einfluß des p_H-Wertes auf die Geschwindigkeit des Umsatzes bestimmt. Die Ansätze blieben die bezeichnete Zeit bei $25° \pm 1°$ stehen und wurden anschließend nach Arbeitsvorschrift aufgearbeitet (Volumen der Meßlösung 50 ml). In dem zu jedem Ansatz hergestelltem Kontrollwert wurde der p_H-Wert, sofern er unter 10 lag, mit der Glaselektrode gemessen. Die bezeichneten p_H-Werte wurden durch Zusatz entsprechender, blindwertfreier Puffer eingestellt. Es wurden die in Tab. 1 wiedergegebenen Werte erhalten. Diese, sowie zahlreiche andere, hier nicht im einzelnen erwähnte Meßergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Einfluß des p_H-Wertes auf den Umsatz von Essigsäureestern mit Hydroxylamin; Reaktionslösung 50% CH_3OH, bei großem, konstant gehaltenen Hydroxylaminüberschuß, 25° ± 1° C, 10 ml Reaktionsvolumen, gleiche Esterkonzentration in allen Ansätzen*

p_H bzw. Alkalität	Zeit (Minuten)	Extinktion	Prozent der Maximalextinktion
3 n NaOH*	5	0,650	100
1,5 n NaOH	5	0,651	100
0,5 n NaOH	5	0,652	100
0,1 n NaOH	5	0,649	100
10,8	5	0,620	95,3
9,6	5	0,562	86,5
9,6	10	0,587	90,4
8,0	10	0,088	13,55
8,0	150	0,648	100
8,0	30	0,517	79,6
7,2	30	0,189	29,1
7,2	60	0,391	60,2
7,2	150	0,575	88,5
7,2	180	0,651	100

* Bei Ansätzen, deren p_H-Werte wesentlich von den Verhältnissen der Arbeitsvorschrift (vgl. weiter unten) abwichen, wurde nach Ablauf der Reaktion I der p_H-Wert entsprechend korrigiert.

Wie später zu zeigen ist, muß stets gegen einen Leerwert photometriert werden. Es ist wichtig, daß dieselbe Menge Lösungsmittel, die zur Reaktion verwendet wird, auch dem Leerwert zugesetzt wird.

Die Zeit, in der in Reaktion I quantitativer Umsatz erreicht wird, hängt von der Größe und der Struktur der Säurekomponente, nicht aber von der Alkoholkomponente der Esters ab. Zum Vergleich ist in

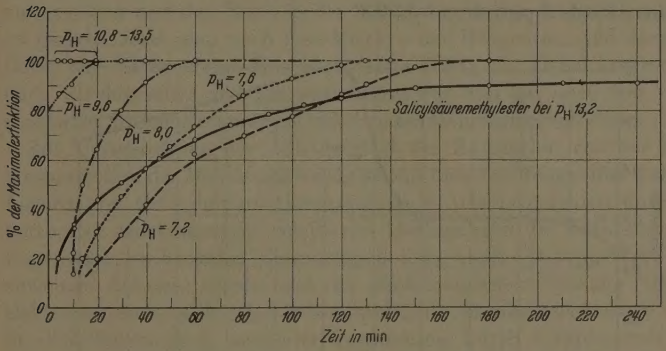


Abb. 1. Zeitabhängigkeit des Umsatzes von Essigsäureestern vom p_H-Wert der Reaktionslösung (zum Vergleich Salicylsäuremethylester bei p_H 13,2; 100% nach 13 Std erreicht)

Abb. 1 das Verhalten von Essigsäureestern dem von Salicylsäuremethylester gegenübergestellt. Während bei den Essigsäureestern die maximale Extinktion bei p_H 13,5 nach 10—20 min erreicht wird, sind dazu bei dem Salicylsäureester 13 Std notwendig.

3. Abhängigkeit der Extinktion der Eisen(III)-Hydroxamate vom p_H-Wert der Meßlösung

Die starke Abhängigkeit der Extinktion der die Eisen(III)-hydroxamate enthaltenden Meßlösung vom p_H-Wert wird von den meisten Autoren nicht beachtet. Erst Gey u. Schön[6] schlagen einen Glykokollpuffer vor. Es ist uns aber leider nicht gelungen, die Angaben der beiden Autoren in befriedigender Weise zu reproduzieren, weil sich das Glykokoll schon nach einstündigem Stehen in Gegenwart von Fe^{III}-Salzen verfärbt und einen geringen, aber unkontrollierbaren Blindwert verursacht.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert wurden gleiche Mengen einer Lösung passender Konzentration von Methylglykolätheracetat in Wasser nach der Arbeitsvorschrift umgesetzt und bei konstanter Fe^{III}-Konzentration (140 μMol/ml), aber wechselnden p_H-Werten photometriert. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefaßt.

Die Extinktionen bleiben zwischen p_H 1,4 und p_H 2,4 gleich (gerades Stück im linken Teil der Kurve), steigen dann steil an und fallen wieder langsam ab. Meßlösungen, deren p_H-Wert über 2,4 liegt, sind nur einige Minuten stabil und zersetzen sich alsbald, wahrscheinlich unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$. Da auch nach Zusatz von Komplexbildnern (z. B. Weinsäure, Äthylendiamintetraessigsäure usw.) die Lösung oberhalb von p_H 2,4 nicht stabil wird, bleibt für die analytische Verwendung nur der Bereich zwischen p_H 1,4 und p_H 2,4.

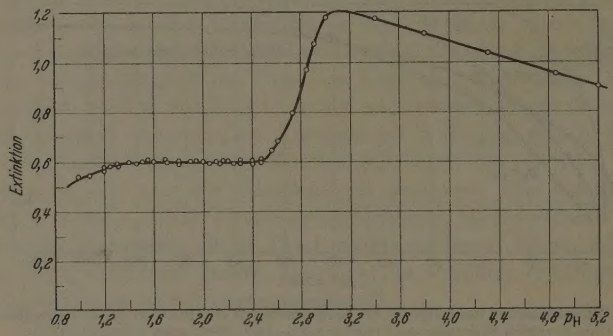


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert der Meßlösung

Um diesen engen p_H-Bereich sicher einhalten zu können, wird die Verwendung eines Citrat-HCl-Puffers hoher Kapazität empfohlen. Der Puffer verändert sich in Gegenwart der übrigen zur Reaktion verwendeten Agentien nicht und verursacht auch nach mehrstündigem Stehen keinen Blindwert. Pufferzusammensetzung und Reagentien sind in der Arbeitsvorschrift so bemessen, daß der p_H-Wert der Meßlösung 1,7 $\pm$ 0,2 beträgt.

4. Abhängigkeit der Extinktion der Fe^{III}-Hydroxamate von der Eisen(III)-Konzentration der Meßlösung

Die Abhängigkeit der Extinktion von der Eisenkonzentration ist von mehreren Autoren untersucht worden; die Resultate weichen aber so stark voneinander ab (von 0,71 μMol/ml[10,11] bis zu 90 μMol/ml[9]), daß eine Klärung dieser Frage notwendig erscheint. Es scheint, daß man mit geringeren Fe-Konzentrationen auskommt, wenn man nicht in Wasser, sondern in rein organischen Lösungsmitteln arbeitet.

Viele Autoren (z. B.[1,2,4,6,7,8,11]) verwenden Eisenperchlorat und Perchlorsäure wegen der besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und um den von der Reaktion I her immer vorhandenen Überschuß an Hydroxylamin zu zerstören. Perchloratlösungen sind aber

wenig stabil und das meist empfohlene „weiße Eisenperchlorat" ist hygroskopisch. Eisen(III)-chlorid ist nicht genug in Wasser löslich, man muß, um stabile Lösungen zu erhalten Salzsäure zusetzen.

Dagegen ist Eisen(III)-ammoniumalaun $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ (Merck) in wäßriger Lösung mit bestem Erfolg verwendbar. Die sehr konzentrierte Lösung ist stabil und praktisch unbegrenzt haltbar, wenn sie in Polyäthylenflaschen aufbewahrt wird. Um überschüssiges NH_2OH zu zerstören und das Eisen in der Meßlösung in der dreiwertigen Form zu fixieren, setzt man nach dem Mischen der Reagentien und dem Auffüllen zur Marke einige Körnchen festes KNO_3 zu. Dabei kommt man ohne Perchlorsäure und Eisenperchlorat aus und hat noch den Vorteil einer über Stunden unverändert bleibenden Meßlösung (vgl. weiter unten).

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Extinktion von der Eisenkonzentration der Meßlösung wurde jeweils dieselbe Menge einer wäßrigen Lösung von Methylglykolätheracetat nach Arbeitsvorschrift umgesetzt und unter sonst konstant gehaltenen Bedingungen die Extinktionen in Gegenwart wechselnder Eisenmengen festgestellt. Der p_H-Wert jedes einzelnen Ansatzes wurde nach der photometrischen Messung (490 mμ) elektrometrisch zu $1{,}7 \pm 0{,}2$ bestimmt, die Eisenkonzentration wurde in allen Fällen nach passender Verdünnung durch komplexometrische Titration kontrolliert; zu jedem Meßansatz wurde ein entsprechender Blindwert, der dieselben Reagentien, jedoch keine Esterlösung enthielt, hergestellt und dessen Eisengehalt und p_H-Wert wie bei den Meßansätzen analytisch kontrolliert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 3 (S. 88) dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Extinktion zwischen 90 μMol Fe/ml und 200 μMol Fe/ml (entsprechend 5,05 mg Fe/ml bis 11,2 mg Fe/ml) unverändert bleibt. Für die Analyse muß die Meßlösung also 90 mmolar bis 200 mmolar an Eisen sein.

Dieser Befund steht in Widerspruch zu den Angaben fast aller Autoren, mit Ausnahme von Hestrin[9]. Wahrscheinlich liegt in der Tatsache, daß die meisten Forscher mit zum Teil viel zu niedrigen Eisenkonzentrationen gearbeitet haben, einer der Gründe, daß alle bisher mitgeteilten Verfahren ungenügend reproduzierbar und äußerst störanfällig sind.

Das langsame Ansteigen der Kurve zwischen 10 und 90 μMol Fe/ml könnte als ein Übergang der Verbindung $Fe(R \cdot CO \cdot NHO)^{++}$ zur Verbindung $Fe(R \cdot CO \cdot NHO)_2^{+}$ gedeutet werden. Untersuchungen darüber sind im Gange.

Zusätze von Weinsäure oder Äthylendiamintetraessigsäure verändern den Kurvenverlauf in Abb. 3. Je nach der Menge des zugesetzten Komplexbildners wird der gerade Teil der Kurve (Meßlösung gegen Blindwert) erst später erreicht, während der Punkt des Abfallens bei 200 mμ Fe/ml nicht wesentlich verschoben wird.

Aus Abb. 3 geht auch klar hervor, daß stets gegen einen Leerwert gemessen werden muß. Messungen gegen Wasser oder Lösungsmittel müssen zwangsläufig zu Fehlresultaten führen.

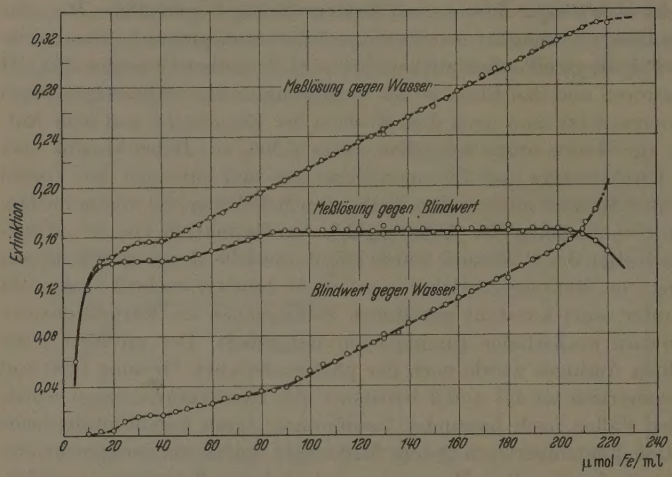


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion von der Eisenkonzentration

In der weiter unten wiedergegebenen Arbeitsvorschrift sind Konzentration und zuzusetzende Menge der Reagentien so geregelt, daß die Meßlösung 140 μMol Fe/ml enthält; damit liegt man etwa in der Mitte des geraden Teiles der Kurve in Abb. 3.

5. Stabilität der Färbung, Spektrum

Zur Prüfung der Stabiltiät der Meßlösung wurde ein Ansatz in verschiedenen Zeitabständen nach der Fertigstellung bzw. dem Auffüllen der Meßlösung zur Marke photometriert. Es ergab sich, daß das Farbmaximum nach 30 min erreicht wird und die Extinktion der Lösung dann 4 Std unverändert bleibt, sofern die Lösung in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Nach 18 Std beträgt die Extinktion noch 94% des Maximalwertes. Die photometrische Messung sollte also frühestens 45 min, spätestens 4 Std nach Fertigstellung des Ansatzes vorgenommen werden.

Die Acethydroxamsäure hat ein breites Absorptionsmaximum bei 490 mμ (Spektrum Abb. 4). Die Messung erfolgt im Spektralphotometer bei 490 mμ, bei Filtergeräten mißt man bei den entsprechenden Filtern, z. B. S 49 bei Elko II von Zeiss.

6. Störende Stoffe

Prinzipiell reagieren alle Stoffe mit der Gruppe RCOOR′ in derselben Weise. Wie Ester verhalten sich auch Lactone[14], worüber in einer der nächsten Mitteilungen insbesondere im Hinblick auf die Bestimmung von Zuckern berichtet werden wird. Der Umsatz von Säureamiden mit Hydroxylamin zu Hydroxamsäuren verläuft äußerst langsam. Eine Ausnahme stellt das Formamid dar, das zwar weit langsamer als Ester, aber immerhin so schnell reagiert, daß Störungen der Esterbestimmung eintreten können.

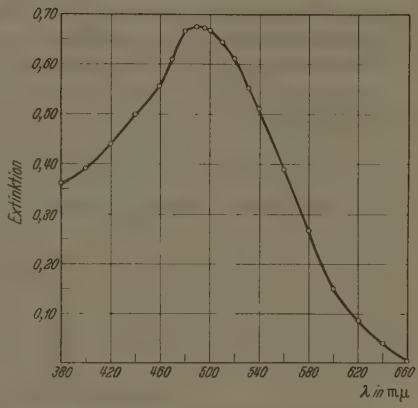
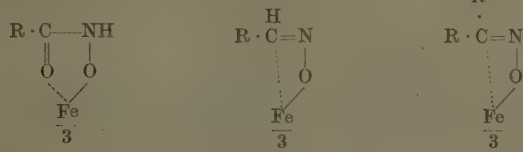


Abb. 4. Spektrum des Fe^{III}-Komplexes der Acethydroxamsäure

Ketone und Aldehyde reagieren zu Ketoximen bzw. Aldoximen, doch bilden diese unter den gegebenen Bedingungen mit Eisen(III)-salzen Verbindungen anderer Konstitution, wahrscheinlich keine inneren Komplexsalze:



I II III

Während nämlich Hydroxamsäuren (I) mit Eisensalzen einen Nebenvalenzfünfring erster Ordnung mit einer Nebenvalenzbindung Fe . . . . O bilden, sind innere Komplexe der Aldoxime und Ketoxime entsprechend den Formelbildern II und III unwahrscheinlich.

Die stark gefärbten Verbindungen der Oxime der Aldehyde und Ketone mit Eisen(III-salzen, besitzen ein Absorptionsmaximum bei 410 mμ, das von dem der Eisen(III)-hydroxamate deutlich verschieden ist. Diese Färbung kann zur photometrischen Bestimmung von Aldehyden und Ketonen (Zuckern usw.) herangezogen werden, worüber später berichtet werden wird.

Die Färbungen, die durch Ketone und Aldehyde hervorgerufen werden, sollten die Bestimmung von Estern bei 490 mμ nicht stören, sofern kein

zu großer Überschuß an den Ketonen oder Aldehyden vorliegt. Aldehyde, die häufig in den verwendeten Lösungsmitteln enthalten sind, können keine Fehlresultate verursachen, weil sowohl in den Meßansätzen als auch im Leerwert dieselbe Menge Lösungsmittel zugesetzt wird.

Wir überzeugten uns, daß tatsächlich Zusätze von je 50 μg Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methylisopropylketon und Acetophenon zu je einem Ansatz bekannten Gehaltes eines Carbonsäureesters keine Störung der Reaktion verursachen und ohne Einfluß auf das Resultat bleiben.

Säurechloride und Säureanhydride bewirken Störungen. Ester der Phosphorsäure, auch deren Esterchloride, Isocyanate, Alkohole, Phenole und Amine haben keinen Einfluß auf das Resultat. Bei Einhaltung gewisser Bedingungen reagieren N-Acetylverbindungen nicht, wohl aber O-Acetylverbindungen. Damit bekommt man eine Möglichkeit in die Hand, O-Acetylgruppen, insbesondere auch in Gegenwart von N-Acetylverbindungen mikroanalytisch quantitativ in sehr einfacher Weise zu bestimmen. Darüber soll später berichtet werden.

7. Eichkurve, Berechnungsfaktor

Das Verhältnis zwischen Extinktion und Konzentration wird durch eine durch den Ursprung laufende Gerade dargestellt. Linearität herrscht

Tabelle 2. *Berechnungsfaktoren für Ester der Essigsäure*

Substanz	Lösungsmittel	Konz. μÄq/ml*	Ext. 10 mm	Berechnungsfaktor
Äthylacetat	Methanol	0,674	0,647	1,04
	Wasser	0,125	0,120	1,042
Butylacetat	Methanol	0,753	0,724	1,04
	Methylglykol	0,682	0,657	1,038
Essigsäureamylester	Methanol	0,328	0,315	1,041
	Methanol	0,942	0,900	1,046
Triacetin	Wasser	0,674	0,648	1,04
	Wasser	0,532	0,512	1,039
Essigsäurebenzylester	Methanol	0,281	0,270	1,041
	Alkohol	0,864	0,831	1,04
Essigsäurepropylester	Methanol	0,345	0,333	1,033
	Methylglykol	0,528	0,518	1,04
Essigsäureoctylester	Methylglykol	0,319	0,307	1,039
	Methanol	0,220	0,211	1,042

* Mikroäquivalente Ester je Milliliter der Meßlösung.

in dem weiten Bereich von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis 2,0 μÄq Ester/ml Meßlösung. Man ist also von der Größe der Einwaage weitgehend unabhängig; zu

große und zu kleine Einsätze können durch entsprechende Wahl der Schichtdicken ausgeglichen werden.

Um aus der Extinktion die Konzentration nach der Gleichung $E \cdot F = \mu$Äq Ester/ml Meßlösung berechnen zu können, ist der Berechnungsfaktor F an verschiedenen Estern der Essigsäure bestimmt worden. E ist die auf 10 mm Schichtdicke umgerechnete Extinktion bei Messung gegen einen entsprechenden Leerwert bei 490 mμ.

In Tab. 2 sind einige Ergebnisse der in großer Anzahl durchgeführten Bestimmungen des Berechnungsfaktors wiedergegeben. Alle Bestimmungen sind nach der Arbeitsvorschrift ausgeführt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Berechnungsfaktor 1,04 für alle Ester der Essigsäure, unabhängig von der Alkoholkomponente und vom Äquivalentgewicht gilt.

8. Arbeitsvorschrift

Reagentien und Lösungen

a) 2,5 n Natronlauge: 50 g NaOH werden zu 500 ml gelöst;

b) Hydroxylamin: 35,0 g $NH_2OH \cdot HCl$ werden mit Wasser zu 500 ml gelöst. Diese Lösung ist nicht länger als 4 Wochen haltbar;

c) Puffer (p_H 1,4): 10,5 g Citronensäure (Monohydrat) und 4,0 g NaOH werden in wenig Wasser gelöst, 445 ml 1 n Salzsäure zugesetzt und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Zur Prüfung verdünnt man 5 ml davon auf 50 ml; die so erhaltene Lösung muß einen p_H-Wert von 1,4 haben;

d) Eisenlösung: 337,5 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24\ H_2O$, (Mol.-Gew. 964,43) (Merck) werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst.

Bestimmung

Die Einwaage wird in einem 50 ml-Meßkolben in bis zu 5 ml eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels (das keine Carbonylgruppen enthalten soll) gelöst. Der Meßkolben für den Leerwert wird mit derselben Menge Lösungsmittel beschickt. Alle weiteren Operationen werden sowohl mit dem Leerwert, als auch mit dem Meßansatz durchgeführt. Nach Zusatz von 5 ml alkalischer Hydroxylaminlösung (Lösungen a und b im Vol.-Verhältnis 1:1 gemischt, die Mischung ist bei Zimmertemperatur 4 Std stabil) schüttelt man gut um und läßt 10 min bei Zimmertemperatur stehen. Dann setzt man 5 ml Pufferlösung vom p_H-Wert 1,4 und 10 ml Eisenlösung zu, füllt zur Marke auf, schüttelt nach Zugabe von 2—3 mg festem KNO_3 gut durch, und läßt zur Entwicklung der vollen Farbintensität 45 min bei verschlossenem Kolben stehen. Dann filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Kölbchen, wobei die ersten Filtratanteile verworfen werden. Es kann sogleich photometriert werden; will man die Messung erst später vornehmen, kann man bis zu 4 Std warten, sofern die die Meßlösung enthaltenden Kölbchen verschlossen gehalten werden. Gemessen wird bei 490 mμ gegen den Leerwert, die Extinktion wird auf 10 mm Schichtdicke umgerechnet und das Resultat (μÄq Ester/ml Meßlösung) durch Multiplikation der 10 mm Schichtdicke entsprechenden Extinktion mit 1,04 errechnet.

Auf diese Weise können alle Ester der Essigsäure mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 0,3% bestimmt werden.

Zusammenfassung

Nach einem Überblick und einer Nachprüfung der in der Literatur beschriebenen Verfahren werden wegen der sich weitgehend widersprechenden Angaben und der überaus unbefriedigenden Reproduzierbarkeit die Reaktionsbedingungen studiert. Um einheitliche Verhältnisse zu erhalten, arbeitet man entweder in rein wäßriger Lösung oder in Lösungen, die bis zu 10% eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels enthalten. Studiert werden der Einfluß des p_H-Wertes auf den Umsatz der Ester mit Hydroxylamin und auf die Eisen(III)-hydroxamate enthaltende Meßlösung sowie die Abhängigkeit der Extinktion von der Eisenkonzentration. Die Berechnungsfaktoren sind ebenso wie die notwendigen Umsatzzeiten von der Struktur und dem Molekulargewicht der Säurekomponente der Ester, nicht aber von der Alkoholkomponente abhängig. Es wird eine Methode zur Bestimmung von Estern der Essigsäure mitgeteilt. Arbeitsvorschrift und Beleganalysen zur Bestimmung des Berechnungsfaktors werden beigebracht.

Literatur

[1] Appel, W., u. K. J. Hansen: Z. ges. exp. Med., **122**, 258 (1953). — [2] Bauer, F. C. jr., u. E. F. Hirsch: Arch. Biochemistry **20**, 242 (1949). — [3] Bayer, E., u. K.-H. Reuther: Chem. Ber. **89**, 2541 (1956); vgl. diese Z. **157**, 449 (1957). — [4] Buckles, R. E., u. C. J. Thelen: Analyt. Chemistry **22**, 676 (1950); vgl. diese Z. **134**, 226 (1951/52). — [5] Feigl, F., V. Anger u. O. Frehden: Mikrochemie **15**, 9 (1934); vgl. diese Z. **106**, 115 (1936). — [6] Gey, K. F., u. H. Schön: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **305**, 149 (1946). — [7] Goddu, R. F., N. F. LeBlanc u. C. M. Wright: Analyt. Chemistry **27**, 1251 (1955); vgl. diese Z. **150**, 430 (1956). — [8] Hack, M. H.: Arch. Biochem. Biophysics **58**, 19 (1955); vgl. diese Z. **153**, 308 (1956). — [9] Hestrin, S.: J. biol. Chemistry **180**, 249 (1949). — [10] Hill, U. T.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 317 (1946). — [11] Hill, U. T.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 932 (1947). — [12] Jeanrenaud, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1270 (1889). — [13] Lossen, W.: Liebigs Ann. Chem. **161** 356 (1892). — [14] Mizukami, S., u. K. Nagata: J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1129 (1956); vgl. diese Z. **157**, 455 (1957). — [15] Rapport, M. M., u. N. Alonzo: J. biol. Chemistry **217**, 193 (1955); vgl. diese Z. **151**, 397 (1956). — [16] Thompson, A. R.: Austral. J. sci. Res. **3**, 128 (1950).

Dr. Wolfgang Pilz, Ärztliche Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Department of Chemistry, J. V. D. College of Science and Technology,
Andhra University, Waltair, India

Gossypin — A Colorimetric Reagent for Beryllium

By

J. C. Bose, K. Srinivasulu, and Bh. S. V. Raghava Rao

With 2 Figures in the text

(Eingegangen am 13. Februar 1958)

Few colorimetric reagents are available for the selective determination of Beryllium. Of these morin, described by Gotô[1] needs special mention. Gossypin, a glycoside of the flavanol gossypetin offers possibilities. In the presence of EDTA (disodium salt), the color reaction becomes almost selective albeit loss in sensitivity results therefrom. At 450 mμ 0.1 mg of BeO per litre may readily be detected in the presence of EDTA while in the absence of the complexing reagent, the sensitivity rises to 0.04 mg of BeO per litre.

Experimental

About 1 g of gossypin was prepared from the flowers of Hibiscus vitifolius adopting the procedure of Seshadri and Visweswara Rao[2]. 0.3948 g of the pure material was dissolved in 500 ml of water giving a solution $1.644 \cdot 10^{-3}$ molar.

A stock solution of beryllium nitrate $1.644 \cdot 10^{-3}$ molar was prepared from spec pure beryllium oxide and dilute nitric acid. The strength of the stock solution was checked by estimating variously with hexamine, oxine and tannin. 20 ml of the solution gave an average of 0.04115 g of beryllia, the extreme values lying between 0.04110 and 0.04120 g.

The absorptions of the different solutions were measured in 10 ml calibrated cuvettes of corning glass in a Beckman Spectrophotometer between 600 to 300 mμ using a hot filament tungsten lamp and filter.

Beryllium itself shows no absorption in this region but above p_H 5 incipient hydrolysis occurs. To prevent this hydrolysis, the reagent and beryllium solutions at low p_H are mixed and the mixture is adjusted to the desired p_H and diluted to the required volume with water of the same p_H. Gossypin shows marked absorption below 440 mμ and with a peak between 380 and 360 mμ in the p_H interval 2 to 7, but in alkaline solutions, p_H over 8, changes occur in which the peak appears to be shifted to about 320 mμ. Two isosbestic points are also present one at 412 mμ and another at 336 mμ. On mixing the beryllium and reagent solutions in equal volumes a change of color occurs. The peak of the reagent at

360—380 mμ undergoes a bathochromatic shift to 420 mμ. A study of the absorption of the complex which is stable in the p_H range 6—7 in relation to the reagent (Fig. 1), however shows the wave length 450 mμ to be more suited for colorimetric measurements since at 440 mμ the reagent shows a comparatively large absorption. Both the reagent and the complex obey Beer's law at 450 mμ as is evident from Fig. 2A. A few test estimations were made and are given in Table 1.

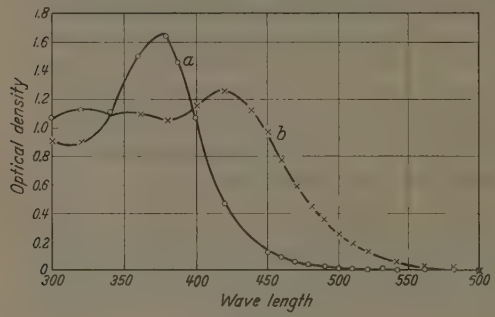


Fig. 1. Absorption curves of the reagent (*a*) and of the complex (*b*)

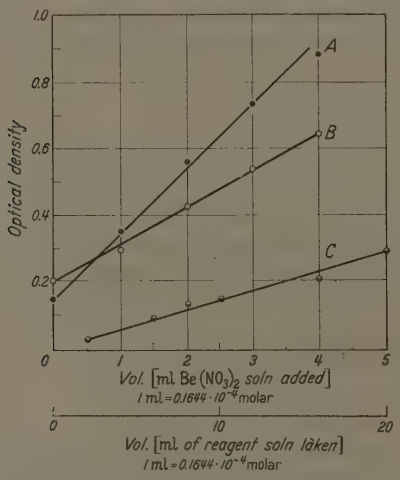


Fig. 2. Beer'slaw plots; *A* Complex without EDTA; *B* Complex with EDTA; *C* Reagent; Wave length $\lambda = 450$ mμ

Interferences

Many elements including aluminium displayed appreciable interference in this estimation. In order to eliminate this interference addition of EDTA which is known to complex with almost all metals in varying degrees has been attempted with useful results. The sensitivity of the estimation is thereby lowered, yet interference from many metals, especially aluminium is eliminated. Fig. 2B shows the Beer's law plot of the beryllium complex in presence of EDTA.

Interference of aluminium in the estimation of beryllium in presence of EDTA was studied and results are given in Table 2.

Rare earths ($0.1 \cdot 10^{-4}$ M), thorium ($0.5 \cdot 10^{-4}$ M), and zirconium ($6 \cdot 10^{-5}$ M) do not show any interference in the estimation of beryllium in presence of EDTA although uranium interferes at such concentrations.

Table 1
Reagent concentration $1.644 \cdot 10^{-4}$ M;
p_H 7;
Wave length 450 mμ

No.	Percentage transmission	Optical density	Concentration of Be found from graph $\cdot 10^{-4}$ moles	Concentration of Be found by estimation $\cdot 10^{-4}$ moles
1.	39.5	0.40	0.205	0.205
2.	32.5	0.49	0.287	0.286

Table 2
Concentration of EDTA $1.316 \cdot 10^{-4}$ moles;
Concentration of reagent $1.644 \cdot 10^{-4}$ moles;
Concentration of beryllium $0.1644 \cdot 10^{-4}$ moles;
p_H 7.0;
Wave length 450 mμ

No.	Concentration of Al as alum $\cdot 10^{-4}$ moles	Percentage transmission	Optical density	Concentration of Be $\cdot 10^{-4}$ moles	Error $\cdot 10^{-4}$ moles
1.		50.5	0.30	0.164	—
2.	0.164	50.5	0.30	0.160	0.004
3.	0.329	50.0	0.30	0.160	0.004
4.	0.493	48.2	0.32	0.172	0.008

Composition of the Complex

Slope ratio method employed at p_H 5.5 when the complex is not fully formed, shows that the complex is of the composition 1 : 2 of beryllium to reagent. It is likely that it has the same composition at p_H 7, where no significant changes in the absorption of the complex have been noticed excepting a general intensification indicating only greater complexation.

Summary

Gossypin forms a complex with beryllium in the stoichiometric ratio probably of 1 : 2 for beryllium to the reagent. The reagent and the complex show absorption maxima in the region 360—380 mμ and 420 mμ respectively. From observations at 450 mμ at p_H 7, 0.1 mg of BeO/per litre may be readily detected in presence of EDTA, (three fold of aluminium will not interfere) while in its absence, the sensitivity increases to 0.04 mg BeO/per litre.

References

[1] Gotô, H.: J. chem. Soc. Japan **60**, 937 (1939). — [2] Seshadri, T. R., and K. Visweswara Rao: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **24**, 352 (1946).

Prof. Bh. S. V. Raghava Rao, Ph. D., Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

2-Mercapto-benzothiazole as an Analytical Reagent

Estimation of Palladium

By

A. K. Majumdar and M. M. Chakrabartty

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 14. Dezember 1957)

Feigl[1] suggested the utilisation of the reagent 2-mercaptobenzothiazole for the gravimetric determination of palladium. Subsequently Ubaldini and Nebbia[5] recommended it for the separation of platinum from palladium and rhodium in caustic potash solution. They were of the opinion that caustic soda helped the rhodium and palladium to form colloidal precipitates which, however, by nature occluded part of platinum.

An investigation, embodied in this paper, indicates that the reagent gives with palladium a quantitative precipitate, red to chrome in colour, at a p_H between 5.6 and 10.2. The precipitate, though voluminous, is easily coagulated by electrolytes and can be filtered and is unaffected by caustic soda or potash, tartrate, citrate, EDTA and potassium iodide. Thiosulphate, in higher amounts, tends to solubilise the complex though, a moderate amount of it, at a p_H between 6.0 and 7.0, exerts no influence. The compound, $Pd(C_7H_4NS_2)_2$, dried at 110° C, is found to be diamagnetic and is stable up to a temperature of 388° C. The coloration and the precipitation limits are respectively 0.04 μg/ml and 0.2 μg/ml.

From a solution containing citrate or tartrate, palladium is easily separated from alkalis, alkaline earths, Mg, Fe^{3+}, Cr, Th, Zr, Ti, UO_2^{2+}, Be, rare earths, Ce^{3+}, Zn, Mn, Co, Ni, Bi, As^{3+}, Sn^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Ru^{3+}, CrO_4^{2} , MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^{-}, PO_4^{3-} and AsO_4^{3-}. EDTA keeps all the above ions excepting tin and including Tl^{+}, Pb, Cd, Cu^{2+}, Ce^{4+} and Rh^{3+} in solution. Ag^{+}, Hg^{2+} and Pb^{2+} in presence of an excess of potassium iodide and Au^{3+}, in limited amounts, in presence of a moderate quantity of thiosulphate allow the complete separation of palladium. Pt^{4+}, Sn^{2+} and CN interfere. Interference of cyanide is easily overcome by decomposing it with a mineral acid and that of stannous by its oxidation to the stannic state.

2-mercapto-benzothiazole thus acts as a selective reagent for the estimation and separation of palladium from all the ions, except platinum. The complex is either weighed after drying at 110° C and

determined gravimetrically or it is dissolved in an excess of a standard cyanide solution and determined volumetrically by titrating the excess of the cyanide with a standard silver nitrate solution[4].

Experimental

Reagents and Apparatus

The reagent 2-mercapto-benzothiazole was prepared according to the method of JACOBSON and FRANKENBACHER[2] and a 0.5% solution of the potassium salt of the reagent was prepared by dissolving the reagent of m.p. 180° C in a minimum

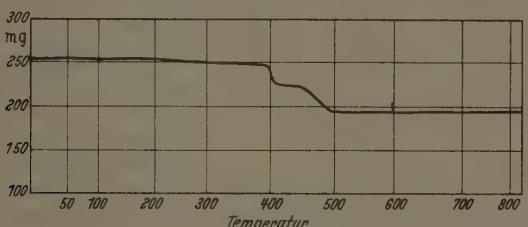


Fig. 1. Thermolysis curve of palladium complex with 2-mercapto-benzothiazole

quantity of a 0.1 N caustic potash solution and diluting it with water. The solution should always be prepared fresh as otherwise there would be the decomposition of the reagent, which, however, could be prevented by storing the solution in a cool dark place.

The standard solutions of ions and other chemicals used were prepared in the same way as described in earlier communications[3].

p_H-Measurements were performed with a Cambridge p_H indicator.

The coloration and precipitation limits were determined according to the method suggested by FEIGL[1] and found to be respectively 0.04 μg per ml and 0.2 μg per ml.

Composition of the Palladium Complex

A slight excess of the reagent was added to a neutral solution of palladium containing about 2 g of ammonium chloride and heated to coagulate the precipitate, which was then filtered, washed with hot water and dried in air. A part of the air dried compound was heated in a CHEVENARDs thermobalance and found to be stable up to a temperature of 388° C (cf. thermolysis curve, Fig. 1).

The palladium and the sulphur contents of the complex, dried at 110° C, were determined in exactly the same way as reporte pin previous papers[3,4] and the palladium compound was found to be of the composition $Pd(C_7H_4NS_2)_2$ (% Pd calc. 24.30; found 24.26; % S calc. 29.15; found 29.20).

Magnetic Measurements

The gram and molar susceptibilities of the palladium compound, dried at 110° C, were measured in GOUYs magnetic balance at 30° C and found

to be respectively -0.5108×10^{-6} and -224.33×10^{-6} with a field strength of 8.74×10^{3} gauss. The corrected molar susceptibility was -154.41×10^{-6}. This suggested the palladium complex to be diamagnetic and planar with dsp^2 hybrid bonds.

Table 1

Pd taken mg	Pd compound mg	Pd found mg	p_H
13.20	55.6	13.51	4.4
13.20	55.2	13.41	5.0
13.20	55.0	13.36	5.6
13.20	54.8	13.31	6.4
6.60	27.2	6.61	7.8
19.80	82.0	19.93	8.3
13.20	54.4	13.22	9.5
13.20	54.2	13.17	10.2

Effect of p_H

For the study of the p_H regions over which the palladium could be quantitatively precipitated, the hydrogen ion concentration of the solution was first adjusted by a dilute acid or ammonia and then the precipitation of palladium was carried out by the addition of the reagent. The precipitate was filtered, washed and dried at 110° C for weighing, while the p_H of the filtrate was measured (cf. Table 1).

Estimation of Palladium and Separation from Interfering Ions in Presence of Citrate or Tartrate and EDTA

2 g of ammonium chloride or nitrate, 1—3 g of citric or tartaric acid and 1—3 g of EDTA were added to the solution, which was afterwards made ammoniacal or slightly acidic with dilute acetic acid, diluted to 250 ml, heated to boiling and treated with the reagent solution added dropwise. The precipitate thus formed was allowed to settle, filtered through a weighed porcelain gooch or sintered glass crucible, washed with hot water, dried at 105—110° C and weighed (cf. Table 2).

Separation from Ag^{+}, Hg^{2+} and Pb^{2+}

After the addition of 10—15 g of potassium iodide, the solution was neutralised with ammonia to a p_H of about 6 to 8, heated to boiling and treated with an excess of the reagent solution till the complete precipitation of palladium. The precipitate was filtered, washed with a 10% hot potassium iodide solution, then with hot water, dried and weighed (cf. Table 3).

Estimation of Palladium in Presence of Thiosulphate. Separation from Au^{3+}

Thiosulphate (0.3—0.5 g) and ammonium chloride (2 g) were added to the solution which was later acidified with acetic acid. A moderate excess of the reagent was added to the solution, diluted to 250 ml, and the mixture was heated slightly to coagulate the precipitate, which was cooled, filtered, washed first with cold water and then with hot water and finally dried at 110° C for weighing (cf. Table 4).

Volumetric Estimation of Palladium

The palladium compound, precipitated and washed according to the procedure described above, was dissolved in a 0.050 M solution of potassium cyanide with the addition of 5 ml of ammonia (1:1) (sp. gr. 0.888) and diluted with water to 100 ml.

Table 2

Pd taken mg	Ions added				Pd compound mg	Pd found mg	pH
	Ion	mg	Ion	mg			
13.20	Tl^{+}	100.0	Pb^{2+}	100.0	54.6	13.26	8.1
	Cu^{2+}	120.0	Cd^{2+}	150.0			
19.80	Bi^{3+}	120.0	As^{3+}	150.0	81.8	19.85	7.2
	Sb^{3+}	130.0	Sn^{4+}	150.0			
13.20	Mn^{2+}	150.0	Zn^{2+}	150.0	54.6	13.26	8.1
	Ni^{2+}	200.0	Co^{2+}	150.0			
13.20	Be^{2+}	100.0	Ti^{4+}	100.0	54.6	13.26	6.6
	UO_2^{2+}	120.0	Zr^{4+}	100.0			
13.20	Mg^{2+}	150.0	Ca^{2+}	150.0	54.4	13.22	7.4
	Sr^{2+}	150.0	Ba^{2+}	150.0			
13.20	MoO_4^{2-}	100.0	CrO_4^{2-}	100.0	54.6	13.26	8.0
	WO_4^{2-}	100.0	VO_3^{-}	100.0			
13.20	AsO_4^{3-}	200.0	PO_4^{3-}	200.0	54.4	13.22	8.0
3.30	Rh^{3+}	5.0	Ir^{4+}	6.0	13.61	3.30	7.3
	Os^{4+}	8.0	Ru^{3+}	8.0			
3.30	Rh^{3+}	10.0	Ir^{4+}	10.0	13.65	3.32	7.6
	Os^{4+}	10.0	Ru^{3+}	10.0			
6.60	Fe^{3+}	60.0	Al^{3+}	60.0	27.4	6.66	7.8
	Cr^{3+}	60.0	Th^{4+}	60.0			
	Ce^{3+}	60.0	Ce^{4+}	60.0			
	R_2O_3	60.0					

R_2O_3 = rare earths.

Table 3

Pd taken mg	Ions added		Pd compound mg	Pd found mg	pH
	Ion	mg			
13.31	Hg^{2+}	50.0	55.0	13.36	7.4
13.31	Hg^{2+}	100.0	55.2	13.41	8.1
13.31	Ag^{+}	50.0	55.2	13.41	7.5
13.31	Ag^{+}	75.0	55.4	13.46	7.7
13.31	Pb^{2+}	50.0	55.4	13.46	6.8

Table 4

Pd taken mg	Ions added		Pd compound mg	Pd found mg	pH
	Ion	mg			
3.33	—		13.68	3.32	6.5
3.33	—		13.56	3.27	6.1
3.33	Au^{3+}	10.0	13.58	3.30	6.7
3.33	Au^{3+}	15.0	13.54	3.24	6.0

The excess of the cyanide solution was then back titrated with 0.025 M solution of silver nitrate, with 2 ml of a 5% solution of potassium iodide as the internal indicator. The end point was marked by the appearance of an yellow turbidity due to silver iodide. The results are given in Table 5.

Table 5

1 Pd = 4 KCN, 1 ml 0.050 M KCN solution = 1 ml 0.025 M $AgNO_3$ solution, 1 ml 0.050 M KCN solution = 1.335 mg of Pd

Pd taken	KCN solution added	$AgNO_3$ solution consumed in back titration	0.050 M KCN solution consumed by Pd	Pd found
mg	ml	ml	ml	mg
3.33	10	7.50	2.50	3.34
6.66	20	15.00	5.00	6.67
13.22	20	10.10	9.90	13.22
19.98	30	15.15	14.85	19.82
26.64	40	20.30	19.70	26.30

Summary

The reagent 2-mercapto-benzothiazole quantitatively precipitates palladium at a p_H 5.6 to 10.2. The red coloured compound, $Pd(C_7H_4NS_2)_2$, is diamagnetic and is stable up to a temperature of 388° C. Palladium is separated from alkalis, alkaline earths, Mg, Fe^{3+}, Cr, Th, Zr, Ti, UO_2^{2+}, Be, rare earths, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Zn, Mn, Co, Ni, Pb, Bi, Sb^{3+}, As^{3+}, Sn^{4+}, Tl^+, Cu^{2+}, Cd, Ir^{4+}, Rh^{3+}, Ru^{3+}, Os^{4+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^-, PO_4^{3-} and AsO_4^{3-} at a p_H 6—8 in presence of EDTA and tartaric or citric acid. Besides Pb, Ag and Hg^{2+} are kept in solution with potassium iodide and Au in a limited quantity forms a soluble complex with thiosulphate. The palladium complex is either weighed after drying and determined gravimetrically or dissolved in an excess of cyanide and determined volumetrically by back titrating the latter with silver nitrate.

References

[1] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press, Inc., New York, 1949. — [2] Jacobson, P., and A. Frankenbacher: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1403 (1891). — [3] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. anal. Chem. **154**, 262 (1957); **155**, 1, 7 (1957). — [4] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. anal. Chem. **156**, 103 (1957). — [5] Ubaldini, I., and L. Nebbia: Ann. Chim. applicata **38**, 241 (1948).

Dr. A. K. Majumdar, Professor of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

2-Mercapto-benzimidazole as an Analytical Reagent

Estimation of Palladium

By

A. K. Majumdar and M. M. Chakrabartty

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 14. Dezember 1957)

2-Mercapto-benzimidazole, after its introduction by Kuraš[4] for quantitative precipitation of Cu, Cd, Bi, Pb, Hg and Au, was utilised by Steigmann[8] as a sensitive spot testing reagent for palladium, by Xavier[9] for the spectrophotometric determination of palladium and by Dutta[2] for the estimations of Ag, Tl and Hg^{2+}.

As a precipitant for palladium, compared to other reagents, bismuthiol II[5], bismuthiol I[7] and 2-mercapto-benzothiazole[6], 2-mercapto-benzimidazole behaves more in the way of 2-mercapto-benzothiazole. Palladium here is precipitated quantitatively at a p_H between 5.0 and 10.1 as a red crystalline compound, which is stable in presence of a large excess of tartrate, citrate, EDTA and potassium iodide. Thiosulphate, in small amounts, do not interfere at a p_H 6.0 to 7.0. The compound, $Pd(C_7H_5N_2S)_2$, is diamagnetic and is stable up to a temperature of 447° C. The coloration and the precipitation limits are 0.03 μg/ml and 0.3 μg/ml respectively.

Palladium is satisfactorily estimated in presence of alkalis, alkaline earths, Mg, Fe^{3+}, Cr, Th, Zr, Ti, UO_2^{2+}, Be, rare earths, Ce^{3+}, Zn, Mn, Co, Ni, Pb, Bi, As, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Ru^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{-2}, VO_3^-, PO_4^{3-} and AsO_4^{3-} at a p_H between 6 and 8 with a tartrate or a citrate as the complexing agent. EDTA keeps Tl^+, Cd, Rh^{3+} and Ce^{4+} in solution along with all the ions mentioned above, excepting Sn^{4+}. Under the same p_H condition potassium iodide forms soluble complexes with Ag^+, Hg^{2+} and Pb^{2+} and thiosulphate with Au^{3+}, when the latter is present in a small quantity.

Except Pt^{4+} and Sn^{2+}, all the other ions are thus kept in solution by complexing agents and the precipitate of palladium, after drying at 110° C, is either weighed to be determined gravimetrically or is dissolved in a standard cyanide solution and determined volumetrically by titrating the excess cyanide with a standard silver nitrate solution.

Experimental

Reagents and Apparatus

The reagent 2-mercapto-benzimidazole, m.p. 303° C, was prepared according to the method of van Allan and Deacon[1]. A 0.5% solution of it was prepared by dissolving 0.5 g of the reagent in a minimum quantity of a 0.1 N caustic potash solution and diluting it with water to 100 ml. The solution of the reagent should be freshly prepared or should be preserved in the cold to prevent the decomposition of the reagent.

The standard solutions of ions and the chemicals used were the same as described in a previous paper[6].

p_H-Measurements were done with a Cambridge p_H indicator.

Coloration and Precipitation Limits

The coloration and precipitation limits were calculated according as suggested by Feigl[3] and found to be respectively 0.03 μg of Pd/ml and 0.3 μg of Pd/ml.

Composition of the Palladium Complex

A moderate excess of the reagent solution was added to a hot neutral solution of palladium containing 2 g of ammonium chloride and the

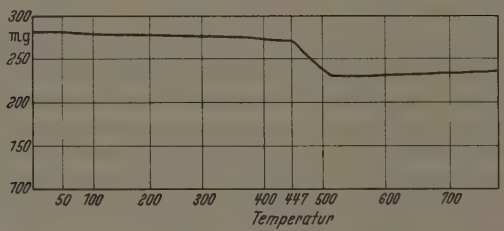


Fig. 1. Thermolysis curve of palladium complex with 2-mercapto-benzimidazole

mixture after digestion in the hot to help the coagulation of the precipitate was filtered, the precipitate was washed and dried in air. A portion of the air dried compound was heated and found to be stable up to 447° C (cf. thermolysis curve, Fig. 1).

For the composition of the complex, the percentages of the palladium and the sulphur of the compound, dried at 110° C, were determined in exactly the same way as was done in earlier papers and the palladium complex was found to be of the composition $Pd(C_7H_5N_2S)_2$ (% Pd calc. 26.30; found 26.34; % S calc. 15.80; found 15.87).

Magnetic Measurements

In Gouys balance with a field strength of 8.74×10^3 gauss the magnetic susceptibility of the palladium compound, dried at 110° C, was measured and found to be diamagnetic. The gram susceptibility and molar suscepti-

bility at 30° C were respectively -1.089×10^{-6} and -441.10×10^{-6}. The corrected molar susceptibility was -384.18×10^{-6}.

Effect of p_H

The p_H region over which palladium could be quantitatively precipitated was studied by its precipitation from a hot solution, whose hydrogen ion concentration was controlled by the addition of an acid or ammonia. The p_H of the filtrate was measured and the complex after washing with hot water and drying at 105—110° C was weighed (cf. Table 1).

Table 1

Pd taken mg	Wt. of ppt. mg	Pd found mg	p_H
13.20	51.2	13.46	4.1
13.20	51.0	13.41	4.6
13.20	50.6	13.31	5.0
13.20	50.4	13.25	5.5
13.20	50.2	13.20	6.7
6.60	25.0	6.58	7.8
26.40	101.0	26.56	8.2
19.80	75.8	19.93	8.5
13.20	50.2	13.20	10.1

Estimation of Palladium and Separation from Diverse Ions in Presence of Tartrate or Citrate and EDTA

To the solution was added in succession 2 g of ammonium chloride or nitrate, 1—3 g of tartaric or citric acid and 1—3 g of EDTA. The solution after adjustment to the required p_H was diluted to 250 ml, heated to boiling and treated with the reagent solution, added dropwise, till the complete precipitation of palladium. It was then filtered, washed with hot water, dried at 105—110° C and weighed (cf. Table 2, p. 104).

Separation from Pb, Ag and Hg^{2+}

After the addition of 10—15 g of potassium iodide, the p_H of the solution, 250 ml in volume, was adjusted at any value between 6 and 8, heated to boiling and the palladium from the solution was precipitated by the addition of the reagent. The precipitate was filtered, washed first with a 10% solution of potassium iodide and then with hot water, dried at 105—110° C and weighed (cf. Table 3, p. 104).

Estimation in Presence of Gold

0.3—0.5 g of thiosulphate and 2 g of ammonium chloride were added to the solution which was acidified with acetic acid and diluted to 250 ml. After the addition of a slight excess of the reagent, the solution was heated slightly to coagulate the precipitate, which was filtered cold, washed first with cold water and then with hot water, dried and weighed (cf. Table 4, p. 104).

Volumetric Determination of Palladium

The palladium precipitate, after filtration and washing, was dissolved in a 0.050 M potassium cyanide solution with the addition of 5 ml ammonia (1:1) (sp. gr. 0.888) and diluted to 100 ml with water. The excess cyanide was then back titrated with a 0.025 M silver nitrate solution, using 2 ml of a 5% solution of potassium iodide as an internal indicator, until the yellow turbidity due to silver iodide appeared (cf. Table 5, p. 105).

Table 2

Pd taken	Ions added				Wt. of ppt.	Pd found	p_H
mg	Ion	mg	Ion	mg	mg	mg	
13.36	Tl^{+}	100.0	Pb^{2+}	120.0	50.8	13.36	8.0
	Cu^{2+}	150.0	Cd^{2+}	150.0			
13.36	Bi^{3+}	150.0	As^{3+}	150.0	51.0	13.41	7.1
	Sb^{3+}	100.0	Sn^{4+}	100.0			
13.36	Mn^{2+}	200.0	Zn^{2+}	200.0	50.8	13.36	7.8
	Co^{2+}	200.0	Ni^{2+}	200.0			
13.36	Be^{2+}	80.0	Ti^{4+}	60.0	51.0	13.41	6.7
	UO_2^{2+}	100.0	Zr^{4+}	80.0			
13.36	Mg^{2+}	200.0	Ca^{2+}	200.0	50.8	13.36	6.5
	Sr^{2+}	200.0	Ba^{2+}	200.0			
13.36	MoO_4^{2-}	100.0	CrO_4^{2-}	100.0	50.6	13.31	7.2
	WO_4^{2-}	100.0	VO_3^{-}	100.0			
13.36	AsO_4^{3-}	200.0	PO_4^{3-}	200.0	50.6	13.31	7.5
3.34	Os^{4+}	6.0	Rh^{3+}	6.0	12.62	3.32	7.4
	Ru^{3+}	6.0	Ir^{4+}	6.0			
3.34	Os^{4+}	8.0	Rh^{3+}	8.0	12.66	3.34	7.8
	Ru^{3+}	8.0	Ir^{4+}	8.0			
6.68	Fe^{3+}	60.0	Al^{3+}	60.0	25.6	6.73	7.0
	Cr^{3+}	60.0	Ce^{3+}	60.0			
	Ce^{4+}	60.0	Th^{4+}	60.0			
	R_2O_3	60.0					

R_2O_3 = rare earths.

Table 3

Pd taken	Ions added		Wt. of ppt.	Pd found	p_H
mg	ion	mg	mg	mg	
13.36	Pb^{2+}	50.0	51.2	13.46	6.6
13.36	Ag^{+}	50.0	50.8	13.36	7.6
13.36	Ag^{+}	75.0	51.0	13.41	7.3
13.36	Hg^{2+}	50.0	50.8	13.36	7.4
13.36	Hg^{2+}	75.0	51.0	13.41	7.8

Table 4

Pd taken	Ion added		Wt. of ppt.	Pd found	p_H
mg	Ion	mg	mg	mg	
3.34	—		12.58	3.31	6.0
3.34	—		12.56	3.30	6.8
3.34	Au^{3+}	10.0	12.61	3.31	6.5
3.34	Au^{3+}	15.0	12.62	3.32	6.6

Table 5
1 Pd = 4 KCN
1 ml 0.050 M KCN solution = 1 ml 0.025 M $AgNO_3$ solution
1 ml 0.050 M KCN solution = 1.335 mg of Pd

Pd taken	KCN solution added	$AgNO_3$ solution consumed in back titration	0.050 M KCN solution consumed by Pd	Pd found
mg	ml	ml	ml	mg
3.34	10	7.50	2.50	3.34
6.68	20	15.00	5.00	6.67
13.36	20	10.05	9.95	13.28
20.04	30	15.10	14.90	19.89
26.72	40	20.25	19.75	26.37

Summary

Palladium is quantitatively precipitated at a p_H 5.0 to 10.1 by 2-mercapto-benzimidazole and the complex, $Pd(C_7H_5N_2S)_2$, which is found to be diamagnetic, is stable up to a temperature of 447° C. In presence of *EDTA* and tartrate or citrate and at a p_H between 6 and 8, it is separated from alkalis, alkaline earths, Mg, Fe^{3+}, Cr, Th, Zr, Ti, UO_2^{2+}, Be, Ce^{3+}, Ce^{4+}, rare earths, Zn, Mn, Ni, Co, Pb, Bi, As, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Tl^+, Cu^{2+}, Cd, Ir^{4+}, Rh^{3+}, Ru^{3+}, Os^{4+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^-, PO_4^{3-} and AsO_4^{3-}. Pb, Ag and Hg^{2+} are kept in solution by potassium iodide while a small amount of Au^{3+} by thiosulphate. The palladium complex is either weighed after drying at 110° C or dissolved in a cyanide solution and determined volumetrically by back titrating the excess cyanide with a standard silver nitrate solution.

References

[1] Van Allan, J. A., and B. D. Deacon: Organic Synthesis, Vol. 30, John Wiley and Sons, Inc., New York (1950) p. 56. — [2] Dutta, R. L.: Private communication. — [3] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press, Inc., New York (1949) p. 8. — [4] Kuraš, M.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **11**, 313, 321, 367 (1939); Ž. obšč. Chim. **13**, 95 (1938); **14**, 49, 51, 145 (1939); **16**, 124 (1941); cf. Z. analyt. Chem. **121**, 39 (1941). — [5] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **155**, 1, 7 (1957); **156**, 103 (1957). — [6] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **162**, 96 (1958). — [7] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: unpublished. — [8] Steigmann, A.: J. Soc. chem. Ind. **62**, 42 (1943). — [9] Xavier, J.: Proc. Indian Sci. Congr. 43rd. Session (1956), Part III.

Dr. A. K. Majumdar, Professor of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Aus dem Laboratorium der Scholven-Chemie A. G., Gelsenkirchen-Buer

Photometrische Bestimmung kleinster CN^-- und SCN^--Gehalte in Abwässern der Erdölverarbeitung

Von
F. Wagner

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1958)

Bei der Verarbeitung von Erdöl in Raffinerien und Hydrierwerken fallen Abwässer an, die neben größeren Ammoniumsulfidmengen geringe Mengen Cyanid und Rhodanid enthalten. Sie erfordern daher sowohl aus korrosionstechnischen wie aus gesundheitsgefährdenden Gründen eine gewissenhafte analytische Überwachung. Schwierigkeiten ergeben sich oft durch das ungünstige Konzentrationsverhältnis. Ein 10000- bis 50000facher Überschuß von Sulfid gegenüber Cyanid, welches selbst nur in Gehalten von weniger als 1 mg/l vorhanden ist, liegt z. B. bei den Abwässern der Hochdruckhydrierung im Rahmen des Üblichen. Bei den geringen CN^-- und SCN^--Konzentrationen versagen überdies die allgemein bekannten maßanalytischen Methoden, so daß hier nur noch photometrische Bestimmungen anwendbar sind.

Es sind in der Literatur mehrere Methoden bekannt, die eine Bestimmung von kleinen Mengen CN^- und SCN^- neben einem großen Sulfidüberschuß ermöglichen. Für die hier in Frage kommenden Wässer eignet sich am besten das von Aldridge[1] eingeführte photometrische Verfahren. Hierbei wird erst mittels Bromwasser aus CN^- und SCN^- Bromcyan gebildet, welches dann mit einem Reagensgemisch aus Pyridin und Benzidin in eine Art Polymethinfarbstoff umgewandelt wird[5]. Die rote Färbung läßt sich gut photometrieren.

Das Aldridge-Verfahren ist bereits von mehreren Verfassern bearbeitet worden, wobei M. O. Baker und Mitarb.[2] auch den störenden Einfluß des Sulfids untersucht haben. Die Analysenmethodik unterscheidet sich in den einzelnen Arbeiten teilweise beträchtlich, was auf den verschiedenartigen Anwendungszweck zurückzuführen ist. So erschien es notwendig, das Verfahren besonders auf die Verwendungsmöglichkeit für die Analyse von Abwässern der Erdölverarbeitung zu prüfen und gegebenenfalls abzuwandeln. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im folgenden kurz zusammengefaßt; es wird eine spezielle Anylasenvorschrift für die Analyse von Abwässern der Hochdruckhydrierung

mit hohem Ammonsulfidgehalt angegeben. Werden Mengenangaben für SCN^- gemacht, so sind diese immer in den entsprechenden CN^--Äquivalenten ausgedrückt.

Trennung von CN^- und SCN^-

Das in der Literatur häufig beschriebene Austreiben von HCN aus der sauren Lösung mittels Stickstoff, Luft oder Wasserdampf kann als Differenzmethode bei ungünstigem CN^-/SCN^--Verhältnis ($CN^- \ll SCN^-$) nicht angewandt werden. Es ist vielmehr eine direkte Cyanidbestimmung notwendig. Wir ermitteln also zunächst in einem Teil der Probe die Summe von CN^- und SCN^- und destillieren aus einem zweiten Teil das CN^- mit Hilfe von Schwefelsäure in einer besonderen Apparatur und photometrieren in der Vorlage. An Hand von Modellösungen zeigt sich, daß dabei das CN^- quantitativ in der Vorlage wiedergefunden wird (Tab. 1).

Tabelle 1. *CN^--Bestimmung durch Destillation einer Lösung von KCN und NH_4SCN in Gegenwart eines großen $(NH_4)_2S$-Überschusses*

Probe Nr.	Eingesetzt a	Eingesetzt b	In der Vorlage gefunden	Abweichung
	mg CN^-	mg CNS^- (in CN^--Äquival.)	mg CN^-	mg
1	0,370	2,60	0,355	— 0,015
2	0,285	2,60	0,299	+ 0,014
3	0,209	2,60	0,212	+ 0,003
4	0,043	2,60	0,052	+ 0,009
5	0,057	1,10	0,054	— 0,003
6	0,026	0,52	0,027	+ 0,001
7	0,015	0,52	0,019	+ 0,004
8	0,190	0,00	0,188	— 0,002
9	0,095	0,00	0,095	± 0,0

Probenvorbereitung

Der CN^--(+ SCN^-)-Gehalt der zu photometrierenden Probe muß zwischen 1 und 10 μg je 100 ml Lösung liegen, entsprechend einer zu messenden Extinktion von etwa 0,1—1,4. Sulfid darf bis zu einer Konzentration von 40 mg/100 ml vorhanden sein. Ein höherer Sulfidgehalt beeinträchtigt nicht nur die Farbentwicklung, sondern macht auch das Photometrieren durch ausgefallenen Schwefel unmöglich. Ähnliche Ergebnisse haben auch M. O. Baker und Mitarb.[2] mitgeteilt, doch halten die Verfasser einen Mindestgehalt von etwa 1 mg S^{2-}/100 ml für notwendig, da sonst zu hohe Extinktionswerte erhalten werden. Wie aus Abb. 1 (S. 108) zu ersehen ist, bestätigen das unsere Versuche nicht. Unterhalb der Konzentration von 40 mg/100 ml wirkt sich ein unterschiedlicher Sulfidgehalt auf das Ergebnis der CN^-- und SCN^--Bestimmung nicht aus, sofern er bei der Blindprobe berücksichtigt wird.

Bildung von Bromcyan

In der sulfidischen Lösung, deren p_H-Wert nicht über 11 liegen soll, wird nach Zusatz von Brom der Sulfidschwefel quantitativ in SO_4^{2-}, das CN^- und SCN^- in BrCN übergeführt und das überschüssige Brom durch Arsenitzugabe entfernt. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die spätere Farbentwicklung sehr stark von dem nach der Oxydation des Sulfids vorhandenen Bromüberschuß bzw. der zur Reduktion benötigten Arsenitmenge abhängig ist (Abb. 2). Um den Bromüberschuß besser festlegen zu können, haben wir an Stelle von Brom oder Bromwasser eine KBr_3-Lösung bekannter Konzentration verwandt. Unter Berücksichtigung eines schnellen Oxydationsablaufs einerseits und einer möglichst geringen Beeinträchtigung der Farbentwicklung andererseits erweist sich ein Bromüberschuß von 400 mg Br/100 ml am vorteilhaftesten. Für die Berechnung der erforderlichen Menge Brom ist daher die Kenntnis des genauen Sulfidgehalts der Probe ebenfalls notwendig.

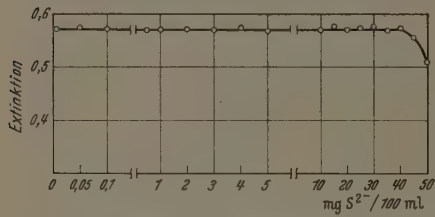


Abb. 1. Extinktionsmessung sulfidhaltiger NH_4SCN-Lösungen in Abhängigkeit von der Sulfidkonzentration, gemessen gegen Blindlösungen mit gleich hohen S-Gehalten. Die Meßlösung enthält 4 µg CN^--Äquivalente in 100 ml; Wellenlänge 520 mµ

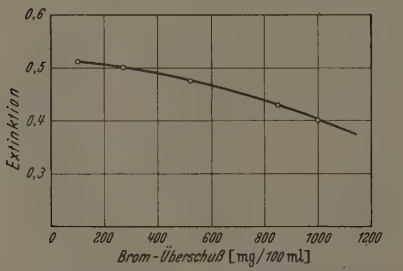


Abb. 2. Extinktionsmessung sulfidhaltiger NH_4SCN-Lösungen in Abhängigkeit vom Bromüberschuß. Die Meßlösung enthält 3,5 µg CN^--Äquivalente und 2,5 mg S^{2-} in 100 ml; Wellenlänge 520 mµ

Farbentwicklung und Photometrieren

Der durch Arsenit entfärbten Lösung wird das Pyridin-Benzidin-Reagens zugesetzt und nach erfolgter Farbentwicklung wird photometriert. Die Farbstoffbildung erfolgt langsam, wobei die anfangs gelbbraune Lösung allmählich über verschiedene Farbabstufungen schließlich purpurrot wird. Das Maximum der Färbung ist nach 20 min erreicht, doch nimmt die Intensität allmählich ab (Abb. 3). Eine fehlerlose Messung ist daher nur innerhalb eines Zeitraumes von etwa 5 min möglich. Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, liegt das Absorptionsmaximum bei 520 mµ.

J. Nusbaum und P. Skupeko[7], sowie W. Christ[4] bezeichnen nach den von ihnen veröffentlichten Arbeiten die Färbung als gelb bis orangerot, wobei erstere ein Absorptionsmaximum (allerdings in einem n-Butylalkoholextrakt) von 480 mμ festgestellt haben. Eine solche Orangefärbung trat auch gelegentlich bei unseren Untersuchungen auf, wenn andere Arbeitsbedingungen gewählt wurden. Die Messungen waren aber dann selten reproduzierbar. M. O. Baker und Mitarb.[2] fanden das Absorptionsmaximum bei 530 mμ und R. B. Bruce und Mitarb.[3] bei 532 mμ; hingegen bestätigten F. J. Ludzack und Mitarb.[6] das von Nusbaum und Skupeko angegebene Maximum bei 480 mμ.

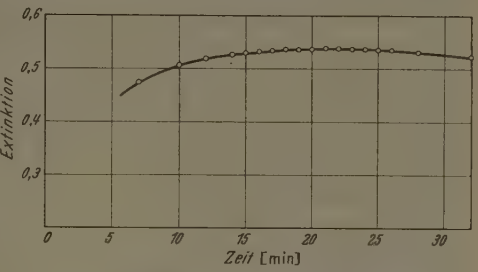


Abb. 3. Extinktionsmessung einer sulfidhaltigen NH_4SCN-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit; Wellenlänge 520 mμ

Herstellung der Eichkurve

Da die Farbentwicklung bei Alkalicyaniden und -rhodaniden völlig identisch verläuft und somit den Äquivalenten entspricht, können beide als Eichsubstanz verwandt werden. Die von fast allen Verfassern angewandte NaCN-Lösung läßt sich nicht genau ansetzen und ist wenig beständig. Da in den meisten Laboratorien 0,1 n NH_4SCN-Lösungen vorrätig sind, ist es besonders einfach, durch entsprechende Verdünnung daraus eine beständige Eichlösung herzustellen.

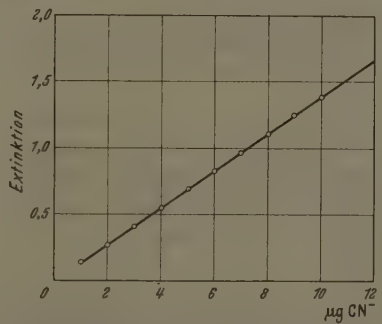


Abb. 4. Eichkurve zur Bestimmung von CN^- und SCN^- nach dem Benzidin-Pyridin-Verfahren, aufgenommen mit einer NH_4SCN-Lösung. Wellenlänge 520 mμ; 5 cm-Küvette (Beckman-Spektralphotometer Modell B);
$\mu g\ CN^- = (\text{Extinktion} - 0{,}015) \cdot 7{,}05$

Eine mit NH_4SCN-Lösungen aufgenommene Eichkurve entspricht in dem gemessenen Konzentrationsbereich dem Lambert-Beerschen Gesetz (Abb. 4). Sämtliche Messungen wurden mit dem Beckman-Spektralphotometer Modell B durchgeführt.

Analysenvorschrift für die Bestimmung von CN^- und SCN^- in ammoniumsulfidischen Wässern (z. B. Abwässern der Hochdruckhydrierung)

1. Reagentien

a) Benzidinlösung: 10 g Benzidin werden mit 500 ml 1 n Salzsäure aufgekocht, nach dem Abkühlen filtriert, auf 1000 ml verdünnt und die Lösung in einer dunklen Flasche aufbewahrt.

b) Benzidin-Pyridin-Reagens (für 10 Bestimmungen): 90 ml Pyridin p. a. werden mit 60 ml dest. Wasser und 15 ml konz. Salzsäure versetzt, unter fließendem Wasser abgekühlt, 50 ml der Lösung a) zugesetzt und geschüttelt. Diese Mischung ist jeden Tag frisch zu bereiten.

c) KBr_3-Lösung: Einer 10%igen KBr-Lösung wird bis zur Sättigung elementares Brom zugesetzt; der wirksame Br_2-Gehalt wird titrimetrisch ermittelt.

d) 1 n Na_3AsO_3-Lösung,

e) Na_2S-Lösung (5 mg S^2/ml)

f) 0,1 n Jodlösung

g) 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung

h) Stärkelösung

i) 1 n Natronlauge

k) 20%ige Schwefelsäure

l) 10%iges Ammoniak (CN^--frei)

m) Aceton, p.a.

n) Paraffinöl, reinst

o) NH_4SCN-Eichlösung: Enthält im Liter 0,5852 mg NH_4SCN = 1 mg CN^--Äquiv./5 ml und wird am besten durch Verdünnung einer 0,1 n NH_4-SCN-Lösung hergestellt.

2. Probenahme

Um eine Luftoxydation des stark sulfidischen Wassers zu Polysulfid und damit eine Umwandlung des CN^- in SCN^- zu verhindern, muß die Probe unter Paraffin gezogen werden. In das Probegefäß wird erst etwas Paraffinöl, dann das Abwasser eingefüllt und das Gefäß sofort verschlossen. Die Paraffinölschicht auf der Wasseroberfläche soll etwa 2 cm betragen.

3. Bestimmung der Summe $CN^- + SCN^-$

Um den größten Teil des Ammoniumsulfides und Ammoniaks zu entfernen, werden 50 ml Abwasser in einem 500 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben mit 5 ml 1 n Natronlauge versetzt, mit dest. Wasser auf ungefähr das Doppelte verdünnt und etwa 1 Std zum Sieden erhitzt. Der Wasserverlust ist laufend auszugleichen. Man läßt hierauf abkühlen, filtriert in einen 1 l-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. Ein aliquoter Teil der Lösung dient zur Bestimmung des S^{2-}. Dazu pipettiert man die Probe in eine Vorlage von 0,1 n Jodlösung und titriert mit $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück.

Einen zweiten aliquoten Teil pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben. Dazu fügt man von der zubereiteten KBr_3-Lösung diejenige Menge, die einem Überschuß von 400 mg Br_2 entspricht (1 mg S^{2-} benötigt zur Oxydation 20 mg Br_2). Die durch ausgefallenen Schwefel getrübte, braungefärbte Lösung wird allmählich klar. Nach längstens 15 min muß die Trübung völlig verschwunden sein. Ist dies nicht der Fall, so ist die Probe zu verwerfen und ein kleinerer aliquoter Teil anzuwenden. Gegebenenfalls kann auch in vorgelegte KBr_3-Lösung mit dem berechneten Bromgehalt pipettiert werden. (Leichtes Erwärmen unter fließendem heißem Wasser

beschleunigt die Reaktion.) Die klare Lösung titriert man mit 1 n Na_3AsO_3-Lösung bis zur Farblosigkeit und fügt noch einen Überschuß von 3 Tropfen hinzu. (Die eingestellte Arsenitlösung ermöglicht eine genaue Kontrolle des Bromüberschusses.) Nach Zusatz von 5 ml Aceton und 20 ml frisch bereitetem Pyridin-Benzidin-Reagens wird der Kolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und stehen gelassen. Die anfangs gelbbraue Lösung färbt sich langsam rot und wird nach genau 20 min gegen eine Blindprobe photometriert.

Als Blindprobe dient eine verdünnte Na_2S-Lösung, welche die gleiche S^{2-}-Menge wie die Analyse enthält und in gleicher Weise behandelt wird.

Man mißt die Extinktion bei 520 mμ, wobei eine 5 cm-Küvette verwandt wird. Anhand einer Eichkurve kann der Summengehalt von CN^- + SCN^- ermittelt werden, wobei auch SCN^- in CN^--Äquivalenten ausgedrückt wird. Da die Eichpunkte auf einer Geraden liegen, kann bei Verwendung des zu errechnenden Faktors auf eine Eichkurve verzichtet werden.

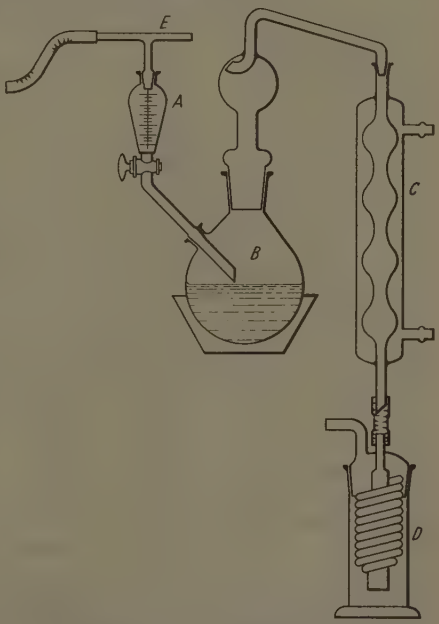


Abb. 5. Apparatur zur Destillation von HCN-Spuren aus wäßriger Lösung

4. Bestimmung von CN^-

100 ml Originalabwasser werden möglichst schnell in Tropftrichter (*A*) (Abb. 5) eingefüllt, mit einer etwa 2 cm dicken Paraffinölschicht überschichtet und langsam in den Destillationskolben (*B*), in dem sich etwa 100 ml 20%ige Schwefelsäure befinden, zugetropft. Wird durch das Rohr (*E*) ein leichter Stickstoffstrom geblasen, so bleibt die Ausflußgeschwindigkeit bis zum völligen Auslaufen der Probe konstant. Ohne den Kolben zu erwärmen, wird das sich entwickelnde Gas durch den angeschlossenen Kühler (*C*) in die Vorlage geleitet. Diese besteht aus einer Spiralflasche (*D*), welche 60 ml 10%ige NH_4OH-Lösung (CN^--frei) und 5 ml 1 n Natronlauge enthält. Ist fast alle Lösung zugegeben, füllt man in den Tropftrichter noch etwas dest. Wasser nach und läßt, dieses Mal etwas schneller, bis zur Paraffinölschicht in den Destillationskolben ablaufen. Anschließend wird der Destillationskolben einige Minuten lang erwärmt, um das gelöste Gas auszutreiben. Die Vorlage wird in einen 500 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben übergeführt, der größte Teil des Sulfids durch Auskochen entfernt und weiter wie bei der Bestimmung von CN^- + SCN^- verfahren.

5. Eichkurve

Von der nach 1p) hergestellten NH_4SCN-Eichlösung füllt man in mehrere. 100 ml-Meßkolben Lösungsmengen, die einem CN^--Gehalt von 1—7 μg entsprechen Die einzelnen Proben werden mit 2,0 ml KBr_3-Lösung versetzt (entsprechend

Tabelle 2. *CN^-- und CSN^--Gehalte von Abwässern einer 300 atü-Hydrieranlage von Erdölrückständen*

	Zum Photometrieren angew. Menge Originalprobe (ml)	Extinktion bei 520 mμ	Extinktion bei 600 mμ	CN^- in der angew. Menge (μg)	CN^- + CNS^- berechnet als mg CN/l	CN^- (mg/l)	CNS^- (mg/l)
Abwasser A (H_2S-Gehalt 30—40 g/l; NH_3-Gehalt 20—30 g/l)							
1 a	0,25	0,321	0,031	2,4	9,6	0,18	21,03
b	10,0	0,236	0,025	1,8			
2 a	0,25	0,645	0,047	4,7	18,6		
b	10,0	0,567	0,044	4,15		0,41	40,6
3 a	0,25	0,378	0,035	2,8	11,2		
b	4,0	0,509	0,050	3,75		0,94	22,9
4 a_1	0,25	0,700	0,060	5,15	20,6		
a_2	0,50	1,420	0,141	10,35	20,7		
b_1	10,0	0,145	0,025	1,8		0,180	45,7
b_2	20,0	0,440	0,041	3,3		0,165	
Abwasser B (H_2S-Gehalt 50—70 g/l; NH_3-Gehalt 40—60 g/l)							
1 a	1,0	0,304	0,030	2,25	2,25		
b	10,0	0,071	0,009	0,6		0,06	4,89
2 a	4,0	0,911	0,085	6,65	1,67		
b	4,0	0,306	0,028	2,3		0,57	2,46
3 a	1,0	0,380	0,030	2,9	2,9		
b	25,0	0,900	0,085	6,6		0,26	5,9
4 a_1	1,0	0,280	0,020	2,15	2,15		
a_2	2,0	0,540	0,050	4,0	2,00		
b_1	25,0	0,075	0,01	0,6		0,02	4,58
b_2	25,0	0,070	0,01	0,6		0,02	

a = Bestimmung der Summe CN^- + SCN^-.
b = Bestimmung von CN^- durch Destillation.

400 mg Br_2) und nach 15 min Stehenlassen 5 ml Aceton und 20 ml Benzidin-Pyridin-Reagens zugesetzt. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt, nach genau 20 min bei 520 mμ gegen eine Blindlösung photometriert und die Extinktionswerte werden in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Blindlösung enthält mit Ausnahme des NH_4SCN alle übrigen Reagentien und wird wie die Eichlösung behandelt.

Die beschriebene Analysenmethode beansprucht eine Arbeitszeit von etwa 2—3 Std. Die Fehlerabweichungen sind durchaus tragbar. Wie aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen zu ersehen ist, beträgt der Fehler bei einem Summengehalt von CN^- + SCN^- von > 1 mg/l höchstens $\pm$ 5%, bei CN^- + SCN^- zwischen 0,1 und 1 mg/l höchstens $\pm$ 10% und bei Gehalten von $< 0{,}1$ mg/l $\pm$ 20—50%. Die niedrigste photometrisch bestimmbare Konzentration liegt bei ungefähr 0,005 mg CN^-/l.

In Tab. 2 sind einige Analysen von Abwässern einer 300 atü-Hydrieranlage aufgeführt. Es lassen sich, wie daraus zu ersehen ist, auch CN^--Gehalte um oder kleiner als 0,1 mg/l noch mit guter Reproduzierbarkeit

feststellen, sofern die dazu erforderlichen größeren Probemengen angewandt werden. Extinktionen von 0,07 sind mit jedem Spektralphotometer noch gut meßbar.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Extinktion der gefärbten Lösung nicht nur im Maximum, d. h. also bei 520 mμ, zu messen, sondern auch eine zweite Messung im langwelligen Teil der Absorptionskurve durchzuführen. Diese Vorsichtsmaßnahme liegt in der Beobachtung

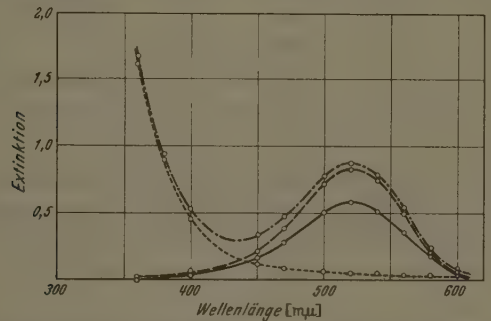


Abb. 6. Absorptionskurven SCN^--haltiger Lösungen nach Anfärben mit Benzidin-Pyridin-Reagens: ------ Blindprobe (enthält sämtliche für die Bestimmung erforderlichen Reagentien in der entsprechenden Konzentration. S^{2-} – 2,5 mg in 100 ml), gemessen gegen dest. Wasser; —·—·— NH_4SCN-Lösung (6μg CN^--Äquivalente und 2,5 mg S in 100 ml), gemessen gegen dest. Wasser; ———— NH_4SCN-Lösung wie vorher, jedoch gemessen gegen Blindprobe; ———— Abwasser aus einer 300 atü-Hydrieranlage, gemessen gegen Blindprobe

begründet, daß aus bisher ungeklärten Ursachen bei einigen wenigen Proben die Färbung der zu photometrierenden Lösung nicht einwandfrei ist. Es tritt ein brauner Farbton auf, der, nachweisbar durch kolloidal gelöste Teilchen hervorgerufen wird. Ließ man die Probe längere Zeit stehen, so fiel ein brauner Niederschlag aus. Die Form der Absorptionskurve blieb unverändert, doch wurde eine gleichbleibende Extinktion über den gesamten Wellenlängenbereich erhalten, so daß die Absorption im Maximum um den Betrag dieser „Untergrundextinktion" erhöht wurde.

Aus den Absorptionskurven reiner Cyanidlösungen (Abb. 6) ist deutlich ersichtlich, daß die Extinktion nach beiden Seiten hin dem Nullwert zustrebt. Mißt man daher die Extinktion bei kürzeren oder längeren Wellenlängen, so kann ein solcher Untergrund mühelos erkannt werden. Es hat sich gezeigt, daß die Extinktion bei 600 mμ ungefähr $^1/_{10}$ des Extinktionswertes im Absorptionsmaximum (520 mμ) beträgt. Eine Kontrolle der zu photometrierenden Lösung auf einwandfreie Farbentwicklung läßt sich auf diese Weise ohne weiteres durchführen. Wird beim Photometrieren ein solcher Untergrund beobachtet, so ist die Analyse zu verwerfen und die Probe erneut anzusetzen. In Tab. 2 sind die Extinktionen bei 520 und 600 mμ aufgeführt.

Tabelle 3. *Einfluß von Natriumacetat auf die Farbentwicklung*
Lösungsvolumen 100 ml; Sulfidgehalt 2,5 mg

Probe Nr.	CN^--Gehalt (μg)	Gesättigte Natriumacetatlösung (ml)	p_H vor Zugabe des B.-P.-Reagenses	p_H beim Photometrieren	Extinktion	CN^- gefunden (μg)
1	4,0	0	1,0	5,7	0,554	4,01
2	4,0	1	1,2	5,7	0,495	3,60
3	4,0	2	1,4	5,7	0,445	3,24
4	4,0	3	2,1	5,8	0,388	2,84
5	4,0	4	3,7	5,8	0,351	2,57
6	4,0	7	4,6	5,8	0,280	2,08
7	4,0	10	4,9	5,9	0,235	1,76
8	4,0	15	5,1	5,9	0,190	1,45

Die hier beschriebene Analysenvorschrift gilt allgemein für die Untersuchung ammoniumsulfidischer Abwässer. Aber auch stärker konzentrierte natronalkalische Waschlaugen, die größere Sulfidmengen enthalten,

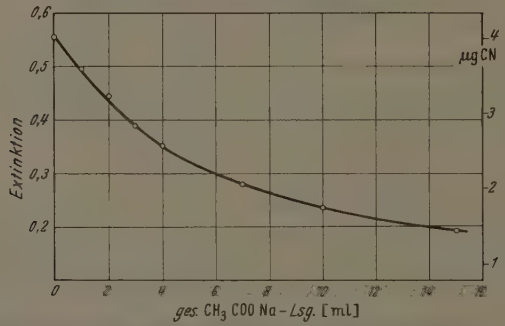


Abb. 7. Extinktionsmessung sulfidhaltiger NH_4SCN-Lösungen in Abhängigkeit von der CH_3COONa-Menge. Die Meßlösung enthält 4 mg CN-Äquivalente und 2 mg S^{2-} in 100 ml; Wellenlänge 520 mμ

können auf diese Weise analysiert werden. Jedoch muß hier zur Bestimmung des Summengehaltes $CN^- + SCN^-$ vor der Bromzugabe die Alkalität auf $p_H < 11$ herabgesetzt werden. Dies geschieht am besten durch Zusatz von festem NH_4Cl zu der angewandten Verdünnung. Das Auskochen der Probe unterbleibt in diesem Falle.

In analoger Weise können auch geringe HCN-Mengen in H_2S-haltigen Gasen bestimmt werden, wenn das zu analysierende Gas in Natronlauge aufgefangen wird.

ALDRIDGE[1] sowie auch spätere Verfasser säuern die Lösung vor der Bromzugabe mit Essigsäure oder Trichloressigsäure an. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, hat jedoch Acetat einen sehr großen Einfluß auf die Farbentwicklung und ist daher besser nicht zu verwenden (Abb. 7). Bei

ausgekochten ammoniumsulfidischen Wässern (Hydrierabwasser) wird die Aklalität durch das in geringer Menge vorhandene, aus der zugesetzten 1 n Natronlauge resultierende nichtflüchtige Natriumsulfid bestimmt ($p_H \sim 10$). Das überschüssige Brom, das der Lösung zugesetzt wird, stellt nach der Reduktion zu Bromwasserstoff den p_H-Wert auf etwa 1—2 ein. Nach Zusatz des stark puffernden Benzidin-Pyridin-Reagenses hat die Lösung einen p_H-Wert von 5,7—5,9. Der Farbstoff entwickelt sich hierbei einwandfrei.

Zusammenfassung

Die photometrische Bestimmung kleinster CN^-- und SCN^--Gehalte nach dem Benzidin-Pyridin-Verfahren wird beschrieben, wobei hauptsächlich der Einfluß eines großen Sulfidüberschusses näher untersucht wird. Für eine einwandfreie Bestimmung ist die Kenntnis des genauen S^{2-}-Gehaltes erforderlich, da sich danach die zur Oxydation des Sulfidschwefels sowie zur Einhaltung eines konstanten Bromüberschusses erforderliche Brommenge richtet. Um diese besser dosieren zu können, wird eine KBr_3-Lösung mit bekanntem Bromgehalt angewandt. Farbentwicklung und Absorption werden untersucht und das Absorptionsmaximum bei 520 mμ festgestellt.

Die Analyse ist anwendbar für CN^-- und SCN^--haltige Abwässer auch mit höheren Ammonium- und Alkalisulfidgehalten sowie für starke Waschlaugen und CN^--haltige Gase.

Literatur

[1] Aldridge, W. N.: Analyst **69**, 262 (1944); **70**, 474 (1945). — [2] Baker, M. O., R. A. Foster, B. G. Post u. T. A. Hiett: Analyt. Chemistry **27**, 448 (1955); vgl. diese Z. **149**, 200 (1956). — [3] Bruce, R. B., J. W. Howard u. R. F. Hanzal: Analyt. Chemistry **27**, 1346 (1955); vgl. diese Z. **151**, 153 (1956). — [4] Christ, W.: Wasserwirtsch.-Wassertechn. **4**, 369 (1954). — [5] König, W. J.: J. prakt. Chem. (2) **69**, 105 (1904). — [6] Ludzack, F. J., W. A. Moore u. C. C. Ruchhoff: Analyt. Chemistry **26**, 1784 (1954); vgl. diese Z. **148**, 375 (1955/56). — [7] Nusbaum, J., u. P. Skupeko: Sewage ind. Wastes **23**, 875 (1951).

Dr. F. Wagner, i. Fa. Süddeutsche Kalksticksoffwerke A. G.,
Trostberg (Oberbayern)

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Chromatographische Trennung des m-Aminophenols von Natrium-p-Aminosalicylat

Von

MARIA VIETTI-MICHELINA

(Eingegangen am 3. März 1958)

Der Nachweis des m-Aminophenols in Natrium-p-aminosalicylat ist von besonderem Interesse, da das m-Aminophenol giftig ist und häufig in Natrium-p-aminosalicylat vorkommt, indem es aus diesem durch Decarboxylation entsteht[3].

Mehrere Verfasser haben sich mit dem Nachweisproblem beschäftigt. Ich erwähne die Trennung im Gegenstrom bei p_H 4,25, die G. ZINNER[6] unter Benutzung von Butanol und Wasser als Lösungsmittel ausgeführt hat, und den von A. KOFLER[2] erbrachten Nachweis, wobei unter dem Mikroskop bei einer Temperatur von 40—42° C eine Mischung beobachtet wird, die aus einem Teil Antipyrin und zwei Teilen Natrium-p-aminosalicylat besteht und die bei dieser Temperatur in Gegenwart von m-Aminophenol schmilzt. G. LENAERS[4] hat das m-Aminophenol in Gegenwart von Natrium-p-aminosalicylat an der rotvioletten Färbung erkannt, die das m-Aminophenol bei Behandlung mit Kaliumjodat und Essigsäure annimmt. Schließlich ist noch der Nachweis nach M. PESEZ[5] möglich, wenn man die Mischung der beiden Substanzen mit Schwefelsäure und Natriumnitrit bei 0° C und danach bei Zimmertemperatur mit Natriumcarbonat behandelt. Bei Gegenwart von m-Aminophenol ergibt sich eine gelbe Färbung.

Zur Trennung der beiden Substanzen habe ich mich mit gutem Erfolg der empfindlichen Methoden der Papierchromatographie bedient und zwar unter Benutzung des Umstandes, daß das m-Aminophenol in wäßrigem Butanol löslich, das Natrium-p-aminosalicylat aber unlöslich ist.

Ausführung. Ein Tropfen der Mischung von Natrium-p-aminosalicylat und m-Aminophenol in alkoholischer Lösung wird auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 von 5 cm Breite und 20 cm Länge im Abstand von 2 cm von einem der Enden aufgetragen.

Der Papierstreifen wird der aufsteigenden Chromatographie unterworfen, unter Benutzung von mit Wasser gesättigtem Butanol als Eluierungsmittel. Nach etwa 3 Std erreicht die Front eine Höhe von 15 cm. Während das Natrium-p-aminosalicylat beinahe an der Stelle bleibt, wo der Fleck aufgetragen worden ist, steigt das m-Aminophenol bis etwa 2 cm von der Front entfernt hinauf.

Zum Nachweis des Natrium-p-aminosalicylats eignet sich sowohl die Beobachtung im Woodschen Licht (violette Fluorescenz), als auch das Besprühen des

getrockneten Papierstreifens mit einer Eisenchloridlösung (intensiv braungefärbter Fleck). Diese Nachweise gelingen noch bei Mengen von 10 μg Natrium-p-aminosalicylat.

m-Aminophenol gibt auch beim durch Besprühen des Papierstreifens mit einer Eisenchloridlösung einen dunkelbraunen Fleck, doch muß es in einer Menge von nicht weniger als 50 μg zugegen sein. Wenn man hingegen geringere Mengen, bis zu 20 μg nachweisen soll, kann man die von P. Castel u. H. Orzalesi[1] angegebene Reaktion mit einer 10%igen Lösung von Furfurol in Isoamylalkohol verwenden. Es entsteht ein deutlich rosenfarbiger Fleck.

Literatur

[1] Castel, P., u. H. Orzalesi: Trav. Soc. Pharmac. Montpellier **12**, 52 (1952). — [2] Kofler, A.: Naturwissenschaften **38**, 46 (1951). — [3] Lebeau, P., u. M. M. Janot: Traité de pharmacie chimique tome III, S. 1450. Paris: Masson & Co. 1955—1956. — [4] Lenaers, G.: J. Pharmac. Belgique (N. S.) **5**, 224 (1950); vgl. diese Z. **134**, 301 (1951/52). — [5] Pesez, M.: Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 918 (1949); vgl. diese Z. **132**, 463 (1951). — [6] Zinner, G.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 129 (1955); vgl. diese Z. **150**, 131 (1956).

Dr. M. Vietti-Michelina,
Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur. P. Laffitte und H. Brusset, *Les gaz inertes, l'hydrogène, les halogènes.* 396 Seiten mit 122 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Verlag Masson et Cie, Paris 1955. Preis brosch. 3600 ffrs, geb. 4200 ffrs.

Das Buch, das in erster Linie als Lehrbuch für fortgeschrittene Studierende und Prüfungskandidaten gedacht ist, gibt eine ausführliche Darstellung von ausgewählten physikalischen und chemischen Eigenschaften der im Titel genannten Elemente und einigen ihrer Verbindungen. Dem Lehrbuchcharakter entsprechend wird von der vollständigen Erfassung aller Eigenschaften ebenso wie von der vollständigen Wiedergabe aller in der Literatur zu findenden Untersuchungsergebnisse abgesehen. Ältere oder überholte Fragestellungen werden nur gestreift, meist bleiben sie unerwähnt. Literaturhinweise sind nur spärlich vorhanden. Die thermodynamischen Daten sind sorgfältig ausgewählt (vielfach den Tabellen des Bureau of Standards in Washington entnommen). Der behandelte Stoff beschränkt sich nicht auf die Tatsachen, die üblicherweise in den Handbüchern der allgemeinen und anorganischen Chemie zu finden sind, vielmehr werden auch Fragen der organischen und der angewandten Chemie mit einbezogen, z. B. die Hydrogenierung der organischen Verbindungen, die neuen organischen Fluorverbindungen, die Einwirkung der Halogene auf organische Verbindungen, die biologischen und technischen Anwendungen der Halogene usw. Die Kernreaktionen und die radioaktiven Halogene finden ausführliche Berücksichtigung, Strukturfragen der gasförmigen und festen Moleküle werden erläutert. Auf die analytische Chemie ist nur kurz (bei den radioaktiven Halogenen) hingewiesen. Das ganz nach modernen Gesichtspunkten abgefaßte Werk wird über den oben angedeuteten Rahmen hinaus vielen mit einschlägigen Problemen Beschäftigten wertvolle Dienste leisten.

K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen* (Band II der von G. Jander und W. Klemm herausgegebenen Sammlung: Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen). XI, 696 Seiten mit 427 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955. Preis geb. 78,— DM.

Von der Schottky-Wagnerschen Fehlordnungstheorie und den Diffusionserscheinungen in festen Stoffen ausgehend werden an Beispielen verschiedene Vorgänge an und in festen Stoffen zusammenfassend behandelt, wobei sich der Verf. außer auf Arbeiten fremder Autoren in vielen Kapiteln auf eigene experimentelle Ergebnisse beziehen kann. Auf eine vollständige Übersicht aller bekannten, zum Teil technisch wichtigen Festkörperreaktionen wird zugunsten der ausführlichen Behandlung der herangezogenen Beispiele verzichtet. Das ausgezeichnet geschriebene Werk setzt physikalisch-chemische Grundkenntnisse voraus.

A. Kurtenacker

Kupfer. A. K. Mukherji und A. K. Dey[1] haben die Komplexbildung zwischen Natriumalizarinsulfonat und Kupfer spektrophotometrisch untersucht und empfehlen das Alizarinrot S als Farbreagens zur *colorimetrischen Kupferbestimmung*. Alizarinrot S reagiert mit Kupfer(II) unter Bildung einer orangefarbenen Komplexverbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 500 mμ. Dabei sind die Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 an der Komplexbildung beteiligt. Die Bildungskonstante sowie die freie Bildungsenergie (jeweils bei 28° C) sind mit $3{,}5 \pm 0{,}4 \cdot 10^5$ bzw. mit —7,63 Kcal angegeben. Außerdem wird die Struktur des Kupferalizarinsulfonats diskutiert.

[1] J. Indian chem. Soc. **34**, 461—466 (1957). Univ. Allahabad (Indien).

K. Machner

Magnesium. C. E. Bricker und G. H. Parker[1] verwenden für die *gravimetrische Bestimmung Dinatrium-(äthylendinitrilo)-tetraacetat (ÄDTA)*, das zwischen p_H 3,5 und 4 einen Niederschlag von der annähernden Zusammensetzung $MgC_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 6H_2O$ bildet, der entweder bei Zimmertemperatur getrocknet und gewogen oder bei 100° C im Vakuum entwässert und dann ebenfalls gewogen werden kann. Die Abweichungen sind kleiner als 0,5%. Von den untersuchten Ionen stören Ba und Li nicht. Die Fehler, die größere Mengen Ca hervorrufen, lassen sich durch Umfällung beseitigen. 2,5 mMol Co, Cu, Ni, Zn, Cd und Th, ferner 1,25 mMol Bi beeinträchtigen die Bestimmung von 0,6 mMol Mg nicht. Dagegen stellen sich bei Anwesenheit von 2,5 mMol Al und Mn^{II} größere Fehler ein, ebenso wird die Fällung durch Acetat, Borat, Phosphat, Tartrat und Citrat beeinflußt. — *Ausführung.* 10—15 ml der Lösung mit 0,2—1 mMol Mg versetzt man mit 25 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und stellt den p_H-Wert 3,6—3,8 ein, filtriert nach 48 Std durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit 10 ml Wasser und 10 ml Aceton und trocknet im Vakuumexsiccator über Magnesiumperchlorat. Der empirische Faktor ist 0,05832. Wird der Niederschlag durch 24stündiges Trocknen im Vakuum bei 98—100° C entwässert, so gilt der theoretische Faktor 0,0772. Enthält die Lösung mehr als 1 mMol Fremdkationen, die mit ÄDTA lösliche Komplexe bilden, so muß ein größerer ÄDTA-Überschuß zugegeben werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1470—1474 (1957). Univ. Princeton, N. J. G. Denk

Nach Untersuchungen von F. Umland und W. Hoffmann[1] kann das unter normalen Bedingungen in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlösliche *Magnesiumoxinat* in Gegenwart von 2% Butylamin im p_H-Bereich 10,5 bis 13,6 quantitativ mit einer 0,1%igen Oxin-Chloroformlösung extrahiert werden. 0,05 bis 10 μg Mg/ml lassen sich auf diese Art durch Messung der Extinktion bei 380 mμ bestimmen. Von störenden Fremdmetallen werden Sc, Seltene Erden, In, Ga, Tl^{III}, Sn^{II}, Pb, Zr, Hf, Th, Bi, Nb, Ta, Mn^{II}, Mn^{III}, Co, Al, Zn, Cd, Fe^{II}, Fe^{III}

durch Vorextraktion in Abwesenheit von Amin entfernt; Ti, V und U werden mit H_2O_2, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Fe^{II}, Zn, Cd, Hg^{II} mit KCN getarnt. Hg^{I} und Tl^{I} müssen zunächst in die höheren Oxydationsstufen übergeführt werden, Sn^{IV} muß reduziert werden. Alkali-, Erdalkalimetalle, Cr, Mo, W, As, Sb usw. stören nicht. Die Mg-Bestimmung kann also in Gegenwart aller praktisch vorkommenden Elemente ausgeführt werden. Sehr große Mengen von Fremdionen werden zweckmäßig vor der Mg-Bestimmung entfernt. Die Methode kann gegebenenfalls mit einer photometrischen Eisenbestimmung kombiniert werden. Die Verff. geben Analysen in *Calciummineralien* sowie in *Aluminium- und Zinklegierungen* an. — *Ausführung.* Die 20—200 μg Magnesium enthaltende Probelösung wird in einem 150 ml-Scheidetrichter mit 5 ml 1 n Tartratlösung und bei Anwesenheit von V, Ti und U je nach deren Menge mit 1—3 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, auf 40 ml verdünnt und mit 1 n Ammoniak auf p_H 9 gebracht. Jetzt schüttelt man einige Male mit je 20 ml 0,1%iger Oxinlösung in Chloroform aus, bis die Lösung farblos bleibt. Bei Anwesenheit von großen Mengen anderer Ionen kann hier auch eine konzentriertere (bis 3%ige) Oxinlösung in Chloroform verwendet werden. Diese Vorextraktion wird nach weiterer Zugabe von Ammoniak bei p_H 10,5 bis 11,5 wiederholt (besonders bei Anwesenheit von Zr, Se und Seltener Erden). Dann versetzt man die Lösung mit 0,5—1 g Kaliumcyanid und 1 ml n-Butylamin, bringt den p_H-Wert auf 11 $\pm$ 0,5 und extrahiert das Magnesium nach einer der beiden folgenden Methoden: 1. Man fügt genau 50 ml der 0,1%igen Oxinlösung in Chloroform zu, schüttelt 1 min, trennt einen Teil der Chloroformschicht ab, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und photometriert bei 380 mμ. — 2. Man gibt 20 ml der Chloroform-Oxinlösung zu, schüttelt 30 sec, bringt die Chloroformschicht quantitativ in einen 50 ml-Meßkolben, wiederholt die Extraktion mit 20 ml Chloroformlösung, vereinigt die Extrakte, fügt 2 ml Methanol zu, füllt auf 50 ml auf und photometriert bei 380 mμ. Diese Methode muß bei Extraktion des Magnesiums bei p_H-Werten über 11,5 angewandt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 234—246 (1957). Techn. Hochschule, Hannover. KLAUS BRODERSEN

Quecksilber und Kupfer lassen sich *photometrisch mit o,o'-Dimethyldithizon in CCl_4-Lösung* besser bestimmen als mit Dithizon, berichtet S. TAKEI[1]. Kupfer bildet im p_H-Bereich von 2,0—4,5 einen Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei kürzeren Wellenlängen als beim Dithizonkomplex liegt. Quecksilber und Silber reagieren mit dem Reagens bei p_H-Werten über 1. Kupfer kann mit ÄDTA vollkommen maskiert werden, Silber mit Rhodanid. Zink, Cadmium, Blei und Wismut reagieren nicht in Citratpufferlösungen bis p_H 6,3, in Acetatpufferlösungen bis p_H 5, stören also die Bestimmungen nicht.

[1] Jap. Analyst. **6**, 630—637 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tôhoku Univ. (Japan). KLAUS BRODERSEN

Zur fluorimetrischen Bestimmung von Aluminium mit Pontachrom-Blauschwarz R versetzen M. ISHIBASHI, T. SHIGEMATSU und Y. NISHIKAWA[1] Al-Lösungen vom p_H-Wert 4,8 mit einem Al-Gehalt von 0,2—1,0 μg, 1 — 12 μg bzw. 12 — 18 μg Al mit je 1,0 ml, 1,5 ml bzw. 2,0 ml 1%iger wäßriger Pontachrom-Blauschwarz R-Lösung. Jede Lösung wird 10 min auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen auf 50 ml aufgefüllt. Dann mißt man die Intensität der Fluorescenz der Lösung. Fe^{3+}, Ga, Co und Vanadinsäuren stören sehr, größere Mengen Cu, Ti und Ni stören auch etwas.

[1] Jap. Analyst **6**, 568—571 (1957) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Kyoto u. Univ. Okayama (Japan). HILDEGARD PLUSKAL

Verhalten von Yttrium an einem Anionenaustauscher. N. Saito und T. Sekine[1] berichten über die *Verteilungskoeffizienten K_d von Yttrium-90* an dem Anionenaustauscher „Dowex 1X—8" (Korngröße 100—200 mesh) für Ammoniumsulfat-, Schwefelsäure- und Natriumcarbonatlösungen. Sie werden aus Säulenversuchen oder Säulenversuchen und Gleichgewichtsuntersuchungen (bei den Carbonatlösungen) nach der Gleichung errechnet: $V = I + M \cdot K_d$, wo V das Elutionsvolumen bis zum Erreichen der maximalen Yttriumkonzentration im Eluat, I das „freie Volumen" der Säule und M die Gesamtmenge des Austauschers bedeuten. Die Dimension von K_d wird mit Radioaktivität je Gramm Austauscher dividiert durch Radioaktivität je Milliliter Lösung angegeben. Bei der Carbonatlösung wächst die Adsorption von Yttrium-90 schnell mit abnehmender Carbonationenkonzentration (0,67 m Na_2CO_3: $K_d \sim 20$; 0,1 m Na_2CO_3: $K_d \sim 3000$).

[1] Nature (London) **180**, 753 (1957). Univ. Tokyo (Japan). D. Jentzsch

Die spektralanalytische Bestimmung kleinster Mengen von Samarium in Europium und von Neodym und Europium in Samarium wurde von A. Brukl und K. Rossmanith[1] untersucht. Die Probe wurde mit Spektralkohle im Verhältnis 1:1 gemischt und in eine Bohrung der Anode gebracht. Der Bogen wurde mit 220 V und 6 A betrieben; der Elektrodenabstand betrug 4 mm, die Spaltbreite 0,01 mm. Der Wellenlängenbereich lag zwischen 3600 und 4800 Å. — *I. Samarium in Europium.* Geeignet erwiesen sich die Linienpaare Sm 4424,35 II/Eu 4426,41 II, Sm 4280,80 II/Eu 4281,92 II und Sm 4256,40 II/Eu 4255,94. Die Eichmischungen wurden aus reinstem Europium und 0,006%, 0,02%, 0,03%, 0,06%, 0,1%, 0,3% und 1% Sm_2O_3 dargestellt. 0,007% Sm konnten mit einem Fehler von $\pm$ 9% erfaßt werden. — *II. Neodym in Samarium.* Verwendet wurden die Linienpaare Nd 4303,57 II/Sm 4299,34 II und Nd 4012,25 II/Sm 4011,72 II. Die Eichmischungen enthielten 0,03%, 0,1%, 0,3% und 1% $Nd_2O_3 \cdot 0{,}02\%$ Nd ließen sich mit einem Fehler von $\pm$ 7,4% bestimmen. — *III. Europium in Samarium.* Die Bestimmung wurde schon von A. Gatterer und J. Junkes[2], sowie V. A. Fassel und H. A. Wilhelm[3] untersucht. Es wurde aber beobachtet, daß von den verwendeten Linienpaaren Eu 4129,73 II/Sm 4128,10 II, Eu 3930,51 II/Sm 3931,16 II, Eu 3971,95 II/Sm 3973,11 II und Eu 3907,11 II/Sm 3903,45 II die drei letzten Paare koinzidieren. Für kleine Europiumgehalte (bis 0,001% Eu_2O_3) bleibt also nur das Linienpaar Eu 4129,73 II/Sm 4129,24 II. Bis 0,05% Eu_2O_3 eignet sich Eu 3930,51 II/Sm 3931,16 II und bis 0,1% Eu_2O_3 Eu 4129,73 II/Sm 4129,24 II. Der mittlere Fehler beträgt $\pm$ 7%. Die Eichmischungen enthielten 0,005%, 0,01%, 0,015%, 0,03%, 0,06%, 0,1%, 0,3%, 1%, 3% und 10% Eu_2O_3.

[1] Mh. Chem. **88**, 569—577 (1957) Univ. Wien (Österreich). — [2] Spectrochim. Acta **1**, 31 (1939). — [3] J. Opt. Soc. Amer. **38**, 518 (1948). G. Denk

Cer. Nach H. L. Greenhaus, A. M. Feibush und L. Gordon[1] läßt sich Cer(III) in schwefelsaurer Lösung *spektralphotometrisch* einfach und genau bestimmen. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung weist 5 Maxima auf (212,1, 223,0, 240,4, 253,6 und 295 mμ); das Absorptionsband bei 253,6 mμ ($\varepsilon_{253{,}6} = 685$) wird zur Bestimmung verwendet. Im Konzentrationsbereich 0—400 μg Ce^{III}/ml ist das Beersche Gesetz erfüllt; der optimale Bestimmungsbereich liegt zwischen 40 bis 200 μg/ml. Die Probenlösungen sind praktisch unbegrenzt beständig. Die anderen Seltenen Erden beeinflussen die Bestimmung in gleicher bis doppelter Konzentration nur wenig (maximal 3% Fehler). Natrium-, Kalium- und Chloridionen stören nicht, wohl aber schon geringe Mengen Cer(IV) und Kupfer(II). Nitrat- und Uranylionen dürfen nicht vorhanden sein. — *Arbeitsvorschrift.* Die Cerprobe mit 1—5 mg Ce

wird in Schwefelsäure gelöst und bis zum Entweichen von Schwefeltrioxyd erhitzt. Cer(IV) wird durch Zugabe von ~3 ml 10%iger Wasserstoffperoxydlösung zur warmen Lösung reduziert. Das überschüssige Peroxyd zerstört man durch nochmaliges Erhitzen bis zum beginnenden Entweichen von Schwefeltrioxyd. Den Rückstand nimmt man in 1 n Schwefelsäure auf, überführt in einen 25 ml-Meßkolben und füllt mit 1 n Schwefelsäure bis zur Marke auf. Gemessen wird in 1 cm-Quarzküvetten gegen Wasser bei 253,6 mμ (Beckman-DU). Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wird durch folgende Meßwertangaben belegt: vorgelegt 2,49 mg Cer; $N = 10$; $\bar{x} = 2{,}50$ mg; $s = 0{,}020$.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1531—1534 (1957). Univ. Syracuse N. Y. H. Specker

Die Herstellung von radiochemisch reinem Cer durch Lösungsmittelextraktion wird von H. W. Kirby[1] beschrieben. Analytisch reines Cer kann in der radiochemischen Analyse nicht verwendet werden, weil es meist etwa 0,05% Th und dessen Zerfallsprodukte enthält. Man kann Cer und Thorium durch Extraktion mit *Tri-n-butylphosphat* von den in der wäßrigen Phase verbleibenden Radioisotopen abtrennen. Durch Behandeln mit 8 n Salpetersäure läßt sich Cer dann wieder in die wäßrige Phase überführen, während die Th-Isotope in der organischen Phase zurückbleiben. Das Cer wird zu 80% zurückerhalten und enthält weniger als 2% der ursprünglichen Radioaktivität. — *Arbeitsweise*: Zur Gewinnung von 50 g radiochemisch reinem Cer schüttelt man in einem Schütteltrichter für jedes gewünschte Gramm Cer je 3,9 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$, 0,7 ml Wasser und 14 ml einer 50%igen benzolischen Tri-n-butylphosphatlösung 15 min und läßt die wäßrige Phase nach dem Absitzen in einen 2. Schütteltrichter ab, wo man nochmals mit der gleichen Menge Tri-n-butylphosphatlösung extrahiert. Man behandelt jeden Extrakt 2 mal mit 1/5 seines Volumens an 8 n Salpetersäure und extrahiert die vereinigten salpetersauren Extrakte mit der Hälfte ihres Volumens 50%iger Tri-n-butylphosphatlösung, die vorher mit 8 n Salpetersäure ins Gleichgewicht gebracht worden ist. Zur Beseitigung zurückgebliebener Tri-n-butylphosphatmengen extrahiert man die wäßrige Schicht mit dem halben Volumen Benzol und dampft sie dann auf das halbe Volumen ein und kühlt. Zur Aufarbeitung der Phosphatfraktionen wäscht man sie getrennt 2mal mit gleichen Volumina dest. Wasser, 2mal mit 1/5 des Volumens an 5%iger Sodalösung und einmal mit dem gleichen Volumen dest. Wasser. Die 3. Phosphatfraktion behandelt man vorher mit der Hälfte des Volumens an 8 n Salpetersäure und läßt 5 min einwirken.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1599—1601 (1957) Monsanto Chem. Co., Miamisburg, Ohio (USA). Hildegard Pluskal

Thallium. Die bei der polarographischen Thalliumbestimmung verwendete Zugabe von Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) oder Nitrilotriessigsäure (NTE) zur Maskierung von Blei und Kupfer nahmen J. Bouten, F. Verbeek und J. Eeckhaut[1] zum Anlaß zu einer *Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Komplexe des Thalliums mit ÄDTE und NTE* aus der Verschiebung der Halbstufenpotentiale nach der Methode von J. J. Lingane[2] und in Abhängigkeit vom p_H-Wert zwischen 4 und 10,4. Gearbeitet wird in Kaliumdihydrogenphosphat-Pufferlösung, deren p_H-Wert mit Kalilauge eingestellt wird, mit Kaliumsulfat und Kaliumchlorid als Leitsalz und mit 0,004% Gelatinezusatz. Die unter Stickstoff an der Tropfelektrode ($t = 3{,}8$ sec) vom Durchmesser 0,025 mm aufgenommenen Polarogramme ergeben, daß die Reduktion des Thalliumions und die des Thalliumkomplexions reversibel als 1-Elektronreaktion erfolgt. Bei Gegenwart eines hundertfachen Überschusses des Komplexbildners ist die Komplexbildung mit ÄDTE für $p_H > 7$, mit NTE für

$p_H > 9$ vollständig. Die Komplexkonstanten werden für den Komplex mit ÄDTE bzw. NTE zu $\log K = -5{,}81 \pm 0{,}05$ bzw. $-3{,}44 \pm 0{,}03$ ermittelt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 339—347 (1957). Univ. Gent (Belgien). — [2] Chem. Reviews **29**, 1 (1949). K. Cruse

Ein fluorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Zinn(IV) (0,002—0,02 μMol/ml) ist von Ch. F. Coyle und Ch. E. White[1] entwickelt worden. Das verwendete Reagens Flavonol (3-Hydroxyflavon) erzeugt mit Zinn(IV) und Zirkonium in saurer Lösung eine blaue Fluorescenz; die Reaktion kann für jedes der beiden Elemente in Abwesenheit des anderen als empfindlicher Nachweis dienen. Die quantitative Bestimmung des Zinns erfolgt in schwefelsaurer Lösung, Salzsäure maskiert offensichtlich durch Chlorokomplexbildung einen Teil des Zinns und hat entsprechend niedrigere Fluorescenzintensitäten des Zinn(IV)-Flavonolgehaltes zur Folge. Optimale Bedingungen werden in einer 0,12 n schwefelsauren Lösung mit 33% Dimethylformamid erreicht. In diesem Medium herrscht maximale Fluorescenz, die Löslichkeiten des Flavonols und des Chelates sind größer, und die Meßwerte sind über 3 Std konstant. Rein wäßrige Lösungen oder Lösungen mit Äthanolzusatz sind dagegen höchstens 10 min stabil. Die Messungen wurden mit dem Polyfluorimeter der American Instrument Co. ausgeführt. Zur Erregung des sichtbaren Fluorescenzlichtes dient eine Hg-Lampe (G.E. H 100 A 4 mit Primärfilter Corning No. 5860). Der fluorescierende Komplex hat ein Bandenspektrum mit größter Intensität zwischen 420 und 520 mμ und einem Maximum bei 470 mμ. Flavonol allein erzeugt eine grüne Fluorescenz; durch ein Sperrfilter (Wratten C-5) wird die blaue Fluorescenz des Chelates durchgelassen, die grüne des Reagenses ausgefiltert. Das molare Verhältnis Flavonol : Zinn im Chelat ist 1:1; für maximale Fluorescenz muß das Reagens aber wenigstens im vierfachen Überschuß angewendet werden. Unter den angegebenen Bedingungen wird die Bestimmung nicht gestört durch Sn^{II}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Hg^{II}, Pb^{II}, Bi^{III}, Cd^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}, Nb^{V}, Ta^{V}, Ti^{IV} und W^{VI}. Fluorid und Phosphat bewirken zu niedrige Meßwerte. Zr verhält sich wie Sn^{IV}. Cu^{II}, Cr^{III}, Co^{II}, Ni^{II} und Fe^{III} stören nur in größerer Konzentration wegen ihrer Eigenfarbe. Mo^{VI} vermindert die Fluorescenz beträchtlich; diese Fehlerquelle kann durch Wasserstoffperoxyd nur unzureichend beseitigt werden. Aluminium und Thorium können bis 20 μmol vorhanden sein. — *Arbeitsweise.* Zu 7,5 ml N,N′-Dimethylformamid gibt man so viel 3 n Schwefelsäure und einen aliquoten Teil der zu bestimmenden schwefelsauren Zinn(IV)-lösung bekannter Acidität (0,05—0,5 μMol Sn^{IV}), daß die Endlösung (25 ml) $\sim$0,12 n schwefelsauer ist. Nach Zugabe von 2 ml 0,05%iger äthanolischer Reagenslösung füllt man mit Wasser auf 25 ml auf, schüttelt und mißt nach 15 min im Fluorimeter. Aus einer Eichkurve, die im angegebenen Konzentrationsbereich linear verläuft, läßt sich die Konzentration der untersuchten Probe entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1486—1488 (1957). Univ. College Park, Md. (USA). H. Specker

Die Bestimmung von Ammoniumsalzen in sauren Lösungen, die noch Guanidinverbindungen enthalten, läßt sich nach R. W. Williams, H. Stalcup und M. I. Fauth[1] durch Umsetzung mit Formaldehyd ermöglichen, wenn man dafür sorgt, daß die während der Reaktion frei werdende Säure jeweils sofort mit der als Maßflüssigkeit verwendeten Natronlauge neutralisiert wird. Auf 1 Mol Ammoniumion wird 1 Mol Säure frei, das 1 Mol NaOH zur Titration verbraucht. Guanidinsalze, Nitroguanidin, ferner Alkalisulfate und -nitrate stören nicht. Die Verff. nehmen an, daß Ammoniumsalze unter den eingehaltenen Bedingungen mit Formaldehyd nicht unter Bildung von Hexamethylentetramin

nach der bekannten Gleichung: $4NH_4^+ + 6HCHO = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O + 4H^+$ reagieren, sondern daß sich Methylamin bilde: $(NH_4)_2SO_4 + 4HCHO = (CH_3NH_2)_2H_2SO_4 + 2HCOOH$. Versuche zur Stützung dieser Annahme werden nicht angestellt. — *Ausführung.* 5g der Probe mit 15—25% Ammoniumsalzen verdünnt man mit 100 ml Wasser, stellt unter potentiometrischer Messung mit 5 n Natronlauge etwa p_H 5 und anschließend mit 0,5 n Natronlauge genau den p_H-Wert 6 ein. Dann läßt man 15 ml 35—40%ige Formalinlösung von p_H 8,4 zutropfen und gleichzeitig so schnell 0,5 n Natronlauge, daß der p_H-Wert der Lösung nicht unter 6 sinkt. Zum Schluß der Titration stellt man p_H 8,4 ein und mißt den Laugenverbrauch.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1356—1357 (1957). Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA). G. Denk

Zum Nachweis von Nitraten empfiehlt L. S. Malowan[1] Michlers Keton (4,4′-Bis[dimethylamino]-benzophenon) als Reagens, das in stark schwefelsaurer Lösung mit anorganischen und organischen Nitraten eine intensive Gelbfärbung gibt. Oxydierende Substanzen wie Hypochlorite, Chlorate, Jodate, Persulfate und Peroxyde stören nicht. Chlor gibt auch eine gelbe Färbung; diese Störung wird aber durch die Versuchsanordnung eliminiert. — *Ausführung.* 25 mg Michlers Keton werden in 1 ml konz. Schwefelsäure gelöst und mit der zu untersuchenden Probe versetzt. Das Gemisch wird 5 min im Wasserbad von 80° C erwärmt und dann mit 20 ml Wasser verdünnt. Eine starke Gelbfärbung mit schwacher grüner Fluorescenz zeigt die Anwesenheit von Nitrat. Teilweise scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Bei der Ausführung als Tüpfeltest versetzt man einige Milligramme des Ketons mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 mg der Probe. Nach einigen Minuten setzt man 1 ml Wasser hinzu und beobachtet die Gelbfärbung. Nitrite geben ebenfalls eine positive Reaktion, sie können jedoch durch Zusatz von etwas Harnstoff zur Schwefelsäure zerstört werden. Mehrere in der Literatur beschriebene Farbreaktionen von Michlers Keton mit Metallsalzen und Säuren treten unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht auf, so daß diese Reaktion als relativ spezifisch auf Nitrat angesehen werden kann.

[1] Chemist-Analyst **46**, 67 (1957). Univ. Panama City (Panama). H. Zimmer

Die Reaktion von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon mit Vanadin(V)-salzen, die bei der Bestimmung von Chrom stören, wurde von M. Bose[1] untersucht. Während V^{5+} in schwach saurer Lösung mit beiden Verbindungen ähnlich gefärbte Produkte liefert wie Chrom, reagiert vierwertiges Vanadin (Vanadylion VO^{2+}) nur mit Diphenylcarbazon. Es gelang, das Vanadyldiphenylcarbazon zu isolieren, und zwar aus einer Lösung von 1,5 g Diphenylcarbazon in 120 ml Alkohol und einer Lösung von 0,55 g Ammoniumvanadat in 40 ml H_2O + 2 ml 0,1 n Schwefelsäure. Nach 1 Std wurde auf 2 l verdünnt, nach 5—7 Tagen filtriert, mit Wasser gewaschen und der Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. — Die schwarzvioletten Kristalle sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalilaugen, Alkohol, Chloroform, Benzol usw. Ihr Absorptionsmaximum liegt bei 530—535 mμ und ist identisch mit dem der Vanadat-Diphenylcarbazidmischung. Das Molverhältnis V:Diphenylcarbazon ist 1:2. Von einer Al_2O_3-Säule wird die Verbindung völlig adsorbiert. Die Versuche machen es wahrscheinlich, daß bei der Reaktion von Vanadat mit Diphenylcarbazid durch Redoxvorgänge Vanadyldiphenylcarbazon entsteht.

[1] Naturwissenschaften **44**, 511—512 (1957). Univ. College of Science, Calcutta (Indien). G. Denk

Niob und Tantal. Nach A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[1] können Niob und Tantal mit *N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin* voneinander getrennt werden. Niob fällt damit bis herauf zu einem p_H-Wert von 6,5 quantitativ aus, während Tantal bei $p_H > 2{,}9$ vollständig in Lösung bleibt. Die Fällung des Niobs erfolgt am besten zwischen p_H 3,5 und 6,5. Aus dem Filtrat kann dann Tantal nach Zugabe von verd. Schwefelsäure bei p_H unter 1,5 mit dem Reagens niedergeschlagen werden. Mischungen von Nb und Ta zwischen 1 : 30 und 50 : 1 konnten mit guter Genauigkeit analysiert werden. Ti, Zr und V stören, da sie mit Nb ausfallen, andere Elemente können durch Tartrat und ÄDTA in Lösung gehalten werden.

[1] Naturwissenschaften **44**, 491 (1957). Jadavpur Univ. Calcutta (Indien).
G. Denk

Tantal kann nach G. R. Waterbury und C. E. Bricker[1] durch *Extraktion mit 4-Methyl-2-pentanon* aus einer Lösung, die 6 m an Schwefelsäure und 0,4 m an Flußsäure ist, von anderen Elementen abgetrennt und anschließend mit Hydrochinon in schwefelsaurer Lösung colorimetrisch bestimmt werden. Nb, Ti und Mo stören, jedoch können die beiden letzten durch zweimalige Extraktion ebenfalls entfernt werden. 100 mg Na, K, U und Pu, 20—40 mg Al, Cr^{III}, Sr, V^{V}, Tl^{I}, Co und Fe^{III} und 2—3 mg W, Nd, Ce, Zr, Ru^{IV} und Au stören nicht. Der durchschnittliche Fehler beträgt 1,3%. — Die Methode wurde für Uran- und Plutoniumlegierungen entwickelt. — *Ausführung.* Zu je 1 g der *Uranlegierung* gibt man 3 ml 6 m Schwefelsäure und 5 ml konz. Salpetersäure und erwärmt bis die Reaktion beendet ist. Dann fügt man je Gramm Einwaage 0,5 ml konz. Flußsäure hinzu, erwärmt wieder und wiederholt die Behandlung mit Flußsäure so lange, bis die Probe völlig gelöst ist. Die Lösung verdünnt man im Meßkolben. Fällt dabei ein Niederschlag von UF_4 aus, so raucht man mit etwas Salpetersäure ab und verdünnt dann. — Bei *Plutoniumlegierungen* gibt man zur Einwaage 2—3 ml Wasser, dann vorsichtig konz. Salzsäure, erwärmt, zentrifugiert und gießt die überstehende Flüssigkeit in einen Meßkolben. Den Rückstand raucht man mit Flußsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ab und gibt ihn ebenfalls in den Meßkolben. Ist immer noch ein Rückstand vorhanden, so erwärmt man ihn mit 2 Tr. Flußsäure und 1—2 ml H_2O. Gegebenenfalls muß mit $NaNO_3$-NaOH aufgeschlossen werden. — Einen aliquoten Teil der Lösung mit 0,025—3 mg Ta und nicht mehr als 300 mg Pu bringt man mit Schwefelsäure auf 3,3 ml, dampft ein, bis Nebel von SO_3 entweichen, bringt die Lösung in ein Reagensglas, und spült mit insgesamt 5 ml Wasser, dann mit 1 ml 4 n Flußsäure und noch einmal 1 ml Wasser nach. Nach dem Abkühlen setzt man 10 ml 4-Methyl-2-pentanon hinzu, rührt 5 min und pipettiert 8 ml der organischen Schicht in einen Platintiegel, der 3 Tr. 5 n Natronlauge enthält. Man bringt zur Trockne, nimmt mit 10 Tr. H_2O, 5 Tr. konz. Flußsäure und 2—3 ml konz. Schwefelsäure auf und raucht ab. Proben, die mehrere Milligramme Ti oder Mo enthalten, versetzt man mit 3,5 ml konz. Schwefelsäure und extrahiert nochmals. Dann kühlt man ab, gibt 5—10 mg Ammoniumperoxydisulfat hinzu, erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört, und wiederholt die Persulfatbehandlung, bis die Lösung farblos ist. Die Lösung erhitzt man, bis kräftig SO_3-Nebel entweichen, läßt erkalten, bringt die Lösung in einen 10 ml-Meßkolben und wäscht mit wenig konz. Schwefelsäure, so daß das Volumen kleiner als 7 ml ist. Anschließend versetzt man bei Raumtemperatur mit 3 ml Hydrochinonlösung (5,5 g in 100 ml konz. Schwefelsäure) und mißt die Extinktion bei 375 mμ gegen eine Vergleichslösung von 3 ml der Hydrochinonlösung, die mit Schwefelsäure auf 10 ml gebracht worden ist. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt; die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1474—1479 (1957). Univ. Los Alamos, N.M. (USA).
G. Denk

Sulfat. *Zur genauen Endpunktsbestimmung bei der Titration mit Bariumchlorid* unter Verwendung von Tetrahydroxychinon als Indicator durchstrahlen H. H. Bovee und R. J. Robinson[1] das Titrationsgefäß von unten mit Licht unter Einschaltung eines Blaufilters (Wratten Nr. 45). An Stelle des unscharf erkennbaren Farbumschlages von Gelb nach Orangerot ergibt sich nun ein scharfer Farbumschlag von Grün (Durchlässigkeitsmaximum bei 510 mμ) nach Blau (Maximum 475 mμ). Aus einer großen Anzahl von untersuchten Filtern erwies sich das Filter Wratten Nr. 45 für die visuelle Titration als besonders geeignet. — *Arbeitsweise.* Die sulfathaltige Lösung wird mit Wasser auf 25 ml verdünnt und auf p_H 7 eingestellt, indem man gegen Phenolphthalein mit 0,1 n Natronlauge schwach alkalisch macht und mit 0,05 n Salzsäure gerade entfärbt. Nach Zugabe von 25 ml Äthanol und 0,08 g Tetrahydroxychinon stellt man das Becherglas in den Lichtstrahl eines Lichtkastens. Dieser Lichtkasten enthält zwei 15 Watt-Fluorescenzlampen und ist mit halbdurchsichtigem Glas abgedeckt, das bis auf zwei Lichtöffnungen für Proben- und Vergleichsglas mit schwarzem Papier überklebt ist. Durch eine Vorrichtung wird die Einbringung des Filters in den Strahlengang ermöglicht. Nun wird mit einer Bariumchloridlösung (aus Mikrobürette) bis zum Farbumschlag Grün-Blau titriert. Zur besseren Beobachtung ist es von Vorteil, in halbdunklem Raum zu arbeiten. Bei der Titration mit 0,1 n $BaCl_2$-Lösung sind die Endpunkte scharf; noch 0,3 mg Sulfat lassen sich gut erfassen. Wegen der unscharfen Endpunkte mit 0,004 n und 0,02 n $BaCl_2$-Lösung betragen die noch bestimmbaren Sulfatmengen hier nur 0,6 bzw. 0,4 mg. Störungen verursachen verschiedene Schwermetallionen (gefärbte Niederschläge mit Tetrahydroxychinon) und Oxydationsmittel. Für Störungen durch Anionen gilt die Reihe Phosphat > Fluorid > Nitrat > Chlorid. Die störenden Ionen (Kationen und Anionen) lassen sich durch Austauscher leicht entfernen. Die relative Standardabweichung (Varianz) beträgt 0,3—0,4%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1353—1355 (1957). Univ. Seattle, Wash. H. Specker

Nach H. Tai und A. L. Underwood[1] können Sulfationen *IR-spektroskopisch* durch Kombination von Gefriertrocknung und der Kaliumbromid-Technik in kleinen Mengen bestimmt werden. Zur *Herstellung des KBr-Preßlings* pipettiert man 1 ml der Sulfatlösung in das Gefriergefäß und fügt 200 mg Kaliumbromid hinzu. Nach dem Lösen wird die Probe sofort in die Kohlensäureschnee/Acetonmischung gegeben, kräftig geschüttelt und 12 Std lang im Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknen wird das voluminöse Pulver in bekannter Weise und mit üblichem Druck unter Evakuierung der Matrize gepreßt. Das IR-Spektrum des Preßlings wird von 7,5—10 μ gegen reines Kaliumbromid gemessen. Alle Sulfate haben in diesem Bereich ein Absorptionsmaximum; die Wellenlänge ist abhängig vom Kation. Darum ist es notwendig, vorher die Probenlösung durch einen mit Kalium belegten Kationenaustauscher zu schicken (Dowex 50 W). Vergleichende Untersuchungen mit Preßlingen, die aus festen Sulfaten mit KBr hergestellt waren, und mit Proben der Gefriertrocknung ergaben sehr gute Übereinstimmung. Die Eichkurve verläuft von 30—80 μg Sulfat fast linear; die Varianz (relative Standardabweichung) wird innerhalb der untersuchten Gruppen zu 1,5—2,3% angegeben. Die Arbeit enthält die IR-Spektren von *Aluminium-, Magnesium-, Kalium-, Calcium-, Nickel-, Natrium-, Lithium-, Cadmium- und Zinksulfat* von 7,5—10,5 μ. Verff. benutzten ein Perkin-Elmer IR-Doppelstrahlspektralphotometer, Modell 21.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1430—1433 (1957). Emory Univ., Ga. (USA).
H. Specker

Für die Erkennung von Selen eignen sich nach E. Sawicki[1] die beiden Verbindungen *4-Dimethylamino-1,2-phenylendiamin* (I) und *4-Methylthio-1,2-phenylendiamin* (II), die mit seleniger Säure hellrote bzw. blaupurpurne Färbungen ergeben.

Die entstehenden Verbindungen sind wenig löslich in Wasser, aber gut löslich in Äther, Alkohol und Benzol. In alkoholischer Lösung hat die mit I gebildete Verbindung ein Absorptionsmaximum bei 449 mμ, in 1 n salzsaurer Lösung bei 503 mμ. Der mit II gebildete Körper absorbiert maximal in Alkohol bei 390 mμ, in 50%iger Schwefelsäure bei 448 mμ. — *Ausführung.* 10 μl der alkoholischen oder wäßrigen Probelösung mischt man mit 20 μl einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von II-hydrochlorid, dampft nach 5 min im Vakuum ein und nimmt mit 0,2 ml konz. Schwefelsäure auf, wobei sich eine blaupurpurne Färbung bildet. 0,05 μg Se lassen sich in einer Verdünnung von 1 : 4000000 noch erkennen. — Bei Verwendung von I-dihydrochlorid wird der eingedampfte Tropfen mit 0,2 ml 1 n Salzsäure aufgenommen. Die Reaktion ist etwas weniger empfindlich als mit II. — In der Kälte sind die Reagenslösungen etwa zwei Wochen haltbar.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1376—1377 (1957). US. Public Health Service, Cincinnati, Ohio (USA). G. Denk

Die flammenphotometrische Chrombestimmung aus wäßrigen Lösungen heraus ergibt nur geringe Nachweisempfindlichkeiten. H. A. Bryan und J. A. Dean[1] entwickeln deshalb eine flammenphotometrische Methode, bei der vorher das sechswertige Chrom mit 4-Methyl-2-pentanon aus einer 1 m salzsauren Lösung extrahiert wird. Die organische Phase wird mit einem Beckman DU-Flammenphotometer in einer Sauerstoff-Acetylenflamme ($\sim$ 0,35 atü Acetylen- und $\sim$ 0,63 atü Sauerstoffdruck) bei Spaltbreiten von 0,030 mm analysiert. Die Verff. berichten, daß durch das organische Lösungsmittel eine 50fache Steigerung der Chromintensität gegenüber wäßrigen Lösungen erzielt wird, so daß sie eine Nachweisempfindlichkeit von 0,1 μg Cr/ml erreichen. Die Linien- und Untergrundintensitäten können ausgemessen werden bei 357,9 (Untergrund 358,6), 359,4 (360,0) und 425,4 (424,4) mμ. Liegt der Eisengehalt der Probe über 500 μg/ml, so wird Eisen teilweise zusammen mit Chrom extrahiert. Die Verff. diskutieren eingehend die Interferenzmöglichkeiten und finden, daß die Chromlinien 357,9 und 427,5 mμ störungsfrei bleiben. Es werden exakte Vorschriften zum Lösen von *chromhaltigen Legierungen* und *Mineralien* angegeben, die dem Original entnommen werden mögen. In einer Tabelle sind Analysenwerte zusammengestellt, die an *Aluminiumlegierungen*, *Gußeisen*, *Stählen* u. a. ermittelt worden sind und die gut mit den vom National Bureau of Standards angegebenen Zahlen übereinstimmen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1289—1292 (1957). Univ. Knoxville, Tenn. (USA). F. Rosendahl

Molybdän. F. Bermejo-Martínez und A. Prieto Bouza[1] beschreiben ihre *photometrische Methode der Molybdänbestimmung als Molybdän(V)-Rhodanidkomplex*[2] nochmal. Schwermetalle einschließlich Chrom, Vanadin und Kobalt stören nicht, wenn man ÄDTA zusetzt (Titan stört nicht bei Fluoridzusatz) und mit Isoamylalkohol-Kohlenstofftetrachlorid[3] extrahiert. Bei Anwesenheit von mehr als 1% Wolfram setzt man Dinatriumhydrogenphosphat zu. — *Ausführung.* Die mit Ammoniak neutralisierte Probelösung versetzt man mit 10 ml 6,5 n Salzsäure, die 0,05% Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat enthält, 5 ml gesätt. Natriumfluoridlösung und einer ausreichenden Menge 10%iger ÄDTA-Lösung (0,37 g Dinatriumäthylendiamintetraacetathydrat je mmol Kation) und verfährt weiter wie früher angegeben[2].

[1] Chemist-Analyst **46**, 66—67 (1957). Univ. Santiago de Compostela (Spanien). — [2] Bermejo-Martínez, F., u. A. Prieto Bouza: Inform. Quím. analít. **10**, 123 (1956); vgl. diese Z. **156**, 387 (1957). — [3] Johnson, C. M., u. T. M. Arkley: Analyt. Chemistry **26**, 572 (1954), vgl. diese Z. **144**, 239 (1955). Klaus Brodersen

Eine neue colorimetrische Methode zur Mikrobestimmung von Molybdän mit dem Farbstoff *Echtgrau RA* (Fast Grey RA) haben H. Khalifa und A. Farag[1] ausgearbeitet. Die purpurne Färbung des Molybdän-Azofarbstoff-Komplexes erreicht ihre maximale Farbstärke innerhalb von 15 min und bleibt 180 min konstant. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Es stören Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zr, V und Bi. Die beiden ersteren können wie unten angegeben maskiert werden. Meßtemperaturen zwischen 15 und 30° C ergeben jeweils die gleichen Werte. — *Ausführung.* 1 ml der molybdänhaltigen Lösung (mit 0,05—1 μg Mo/ml oder 1—10 μg Mo/ml) pipettiert man in einen 10 ml-Meßkolben und versetzt dann anschließend unter jeweiligem Umschütteln nacheinander mit 2 ml 0,05 m Salzsäure, 2,5 ml 0,01%iger (bei hohen Gehalten 0,1%iger), frischbereiteter wäßriger Echtgrau RA-Reagenslösung sowie 4 ml Aceton und füllt zuletzt mit Wasser bis zur Marke auf. Probelösungen, die bis 200 μg Fe^{3+} oder 20 μg Cu^{2+} enthalten, dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 1 ml 0,1 m Salzsäure auf, überspült mit 2 ml Wasser in einen 10 ml-Meßkolben, versetzt zur Maskierung von Fe mit 0,1 ml 0,4 m Ascorbinsäure, von Cu mit 0,1 ml 2 m Ammoniumthiocyanatlösung und gibt dann wie beschrieben die übrigen Reagentien zu. Die Messung erfolgt gegen einen Chemikalien-Blindansatz bei 570 mμ. Die Einmeßkurven werden mit Molybdän-Testlösungen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 423—427 (1957). Univ. Wien. H. Pohl

Die gravimetrische Bestimmung von Wolfram in Wolframatlösungen kann durch Fällung als Hg-, Pb-, Ba- oder Ca-Wolframat, durch Fällung in saurem Medium als WO_3 und durch Fällung mit verschiedenen organischen Substanzen durchgeführt werden. A. Claeys[1] gibt einen Überblick über die bekannten und von ihm kontrollierten Methoden. Als Vergleichsmethode verwendet er die Fällung von Hg_2WO_4 mit Hilfe von $Hg_2(NO_3)_2$ und nachfolgender Überführung in WO_3 durch Glühen bei 850° C. Die Fällung in saurem Medium als WO_3 liefert je nach der angewandten Säure hohe Fehlwerte. Am günstigsten ist Perchlorsäure. Trotz guter Übereinstimmung (0,13%) liegen die Werte durchschnittlich 1% zu tief. Als organische Fällungsmittel wurden geprüft: Phenazon, Cinchonin, Tannin, Tannin + Cinchonin, Tannin + Phenazon, Benzidin, o-Tolidin, Rhodamin B und β-Naphthochinolin. Außer bei Tannin liegen die Fehler innerhalb von 1%. Zur gravimetrischen Bestimmung werden Cinchonin und β-Naphthochinolin empfohlen, da die mit ihnen erhaltenen Werte kleinere Fehler als 0,1% ergeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 360—367 (1957). Univ. Gent (Belgien).
Hildegard Pluskal

Die Bestimmung von Protactinium-233 wird von F. L. Moore und S. A. Reynolds[1] mit Hilfe von Diisobutylcarbinol durchgeführt. Man extrahiert aus 6 m salzsaurer Lösung ^{233}Pa zu 99,5%. Ein Zusatz von 4% Oxalsäure verzögert die Mitextraktion von ^{95}Nb. Durch quantitative Extraktion des ^{233}Pa mit 6 m Schwefelsäure und 6 m Flußsäure erfolgt eine Abtrennung von Sb bis zu 3% und von restlichem ^{95}Nb. Der Rest Sb und Spuren J_2 werden durch schnelle Extraktion mit frischem Diisobutylcarbinol entfernt. Fe^{III} wird mit extrahiert. Durch Zusatz von $SnCl_2$ bis zu einer Konzentration von 0,4 m kann die Extraktion von 1,3 mg Fe/ml bis auf 0,1% verhindert werden. Sollen gleichzeitig Th und Pa extrahiert werden, dann muß die Oxalsäurezugabe in der wäßrigen Lösung ausbleiben, um eine Th-Oxalatfällung in der wäßrigen Phase zu vermeiden. Das mitextrahierte Nb muß später durch Behandeln mit oxalsäurehaltiger Salzsäure wieder entfernt werden. Aus organischen Lösungen wird Pa durch 3 min langes Schütteln mit dem gleichen Volumen 1 n Schwefelsäure zuerst in die wäßrige Phase überführt. Zur Reinigung von Pa können auch andere Extraktionsmittel verwendet werden, Diisopropylketon zur Extraktion

aus wäßriger Nitratlösung, Diisopropylcarbinol aus salpetersauren und salzsauren Lösungen, Diisobutylcarbinol aus Nitratlösungen oder salzsauren Lösungen, Lösungen von Methyldioctylamin in Xylol oder Chloroform und Thenoyltrifluoraceton in Xylol, 5%ige Methyldioctylaminlösung in Trichloräthylen aus verd. phosphorsauren Lösungen (< 2 m). Zur Abtrennung ist eine Mitfällung mit $BaCl_2$ durch Fällung mit Salzsäure und Äther, mit $BaSO_4$ aus 2 n salzsaurer Ba-Lösung durch Fällung mit Schwefelsäure, 0,1—1 n (Ausbeute 70—80%), mit LaF_3 durch Fällung einer La-Lösung durch Zugabe von 2 n Salzsäure und 2 n Flußsäure (Ausbeute 98%), mit Zr-Kupferrat oder mit Ba-Fluorzirkonat (Ausbeute 100%) oder mit Zr-Jodat aus 2 m Salzsäure (Ausbeute 97—100%) möglich. Die Halbwertszeit des ^{233}Pa wurde zu 26,95 ± 0,06 Tagen bestimmt. *Durchführung der Pa-Bestimmung.* Man macht die Pa-Lösung 6 m an Salzsäure und 4%ig an Oxalsäure und extrahiert 5 min mit einem gleichen Volumen vorher 5 min mit 6 m Salzsäure behandelten Diisobutylcarbinols. Bei Anwesenheit von Th führt man die Extraktion nur in 6 m Salzsäure durch und wäscht die organische Schicht 1—2 min mit einem gleichen Volumen 6 m Salzsäure. Dann schüttelt man in beiden Fällen die organische Schicht 3 mal 5 min mit gleichen Volumina einer Waschlösung, 6 m an Salzsäure und 4%ig an Oxalsäure, zentrifugiert und beseitigt sorgfältig alle wäßrigen Anteile. Nun extrahiert man die organische Schicht 3 min mit dem gleichen Volumen 6 m Schwefelsäure und 6 m Flußsäure, zentrifugiert und beseitigt die organische Phase. Man extrahiert die wäßrige Phase 3 min mit dem gleichen Volumen Diisobutylcarbinol, zentrifugiert 2 mal, um die organische Schicht völlig zu beseitigen und verwendet aliquote Anteile für die radiometrische Pa-Bestimmung.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1596—1599 (1957). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

Eine Trennung des Protactiniums von Thorium durch Ionenaustausch führen K. KIMURA, Y. YOKOYAMA, H. SANO und H. MABUCHI[1] durch, indem sie ^{234}Thorium (UX_1) an Dowex 50 adsorbieren. Das durch den radioaktiven Zerfall entstehende ^{234m}Protactinium (UX_2) wird durch 1—2 n Salpetersäure oder durch 0,1—0,7%ige Oxalsäure entweder als Protactinylion PaO_2^+ oder als Komplexion eluiert. Das Verfahren (das einem jüngst von K. GLEU[2] beschriebenen ähnelt, Ref.), dürfte auch für analytische Zwecke brauchbar sein.

[1] Jap. Analyst **6**, 637—641 (1957) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Tokyo (Japan). — [2] Z. anorg. allg. Chem. **290**, 270 (1957). R. KLEMENT

Die Trennung des Urans von großen Mengen Eisen und Aluminium führen H. M. OCKENDEN und J. K. FOREMAN[1] an Anionenaustauschern in Aluminiumnitrat enthaltender Lösung aus. Die Probe, die Uran in Milligrammengen oder darunter enthält, wird 0,3 m an Salpetersäure und 1,6 m an Aluminiumnitrat gemacht. Dann läßt man sie durch eine Säule mit 1,5 g De-Acidite FF (0,2—0,3 mm mesh) in Nitratform laufen. Die Säule wird mit 6 ml 1,6 m Aluminiumnitratlösung gewaschen, um Eisen zu entfernen. Mit Hilfe von 8 ml 8 m Salzsäure wird die Säule vom Aluminium befreit, und dann wird das Uran durch 25 ml 0,1 m Salzsäure eluiert. Die Bestimmung erfolgt absorptiometrisch entweder nach dem Alkaliperoxydverfahren[2] (Milligrammengen) oder nach dem Thoronol-Verfahren[3] (für Mikrogrammbeträge). Die Methode erlaubt auch eine bemerkenswerte Abtrennung von Spaltprodukten bis auf etwa 1% der ursprünglichen Radioaktivität dieser Produkte.

[1] Analyst **82**, 592—593 (1957). U. K. Atomic Energy Authority, Windscale Works, Sellafield, Calderbridge (England). — [2] RODDEN, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1950, Bd. VIII/1, S. 82. — [3] FOREMAN, J. K., C. J. Riley u. T. D. SMITH: Analyst **82**, 89 (1957); vgl. diese Z. **159**, 144 (1957). R. KLEMENT

Zur Bestimmung geringer Plutoniummengen geben W. N. Carson, jr., J. W. Vanderwater und H. S. Gile[1] eine coulometrische Methode an, nach der das sechswertige Plutonium mit elektrolytisch bei konstantem Strom erzeugtem Eisen(II) titriert wird, eine Methode, bei der jede Störung durch einen Eisengehalt der Probe entfällt. — *Arbeitsweise.* Proben von weniger als 500 µl mit 0,003 bis 10 mg Pu werden zunächst zur Oxydation mit 200 µl 0,1 m frischer Kaliumpermanganatlösung und, falls nur 100 µl Probe zur Verfügung stehen oder ihr Nitratgehalt unter 1 m liegt, noch mit 100 µl 5—6 m Salpetersäure vermischt. Nach Zugabe von 2 ml 50%iger Überchlorsäure wird die Lösung unter Einleiten von Luft (bei weniger als 50 µg Pu Inertgas) vorsichtig auf 75° C bis zur Entfärbung erwärmt, was mindestens 2 min dauern soll. Bei fortdauerndem Luftstrom wird 10 bis 15 sec abgekühlt. Bei gesperrtem Luftstrom werden dann 25 µl frische 37%ige Formaldehydlösung zugefügt, nach Anstellen des Luftstroms wird wieder vorsichtig (mit Schutzwand) zur Zerstörung des Mangandioxyds erwärmt. Die Temperatur wird dann weiter gesteigert, bis die abströmende Luft Stickoxyde enthält. Dann wird unter währendem Luftstrom abgekühlt. — Liegt das Plutonium auf einem Träger gefällt vor, so muß es auf Lanthanfluorid umgefällt werden. Die Probe wird mit 1 ml 2 m Salzsäure und 100 µl 0,1 m Hydroxylaminhydrochloridlösung 10 min digeriert. Nach Zugabe von 100 µl 1%iger Lanthannitratlösung wird mit 150 µl konz. Flußsäure aufgefüllt. Nach 5 min wird 5 min lang zentrifugiert und die Fällung zweimal mit je 1 ml einer Lösung gewaschen, die je 1 m ist an Salpetersäure und an Flußsäure. Dann wird die Fällung in 500 µl einer Lösung gelöst, die 6 m an Überchlorsäure, 0,2 m an Borsäure und 1,5 n an Salpetersäure ist. — Für Proben mit geringem Nitratgehalt, für sulfathaltige Proben und für solche mit reduzierenden Beimengungen werden spezielle Hinweise gegeben, durch die eine zusätzliche Trennung umgangen werden kann. — Das oxydierte Plutonium wird aus der im einzelnen beschriebenen und abgebildeten Apparatur direkt in das Titriergefäß gesaugt, das ebenfalls genau angegeben ist. In letzterem wird zuvor eine Blindtitration ausgeführt, bei der 20—50 µl 0,2 m Kaliumdichromatlösung mit der Stromstärke titriert werden, wie sie bei der Titration der Probe angewendet wird. Zur Vermeidung von Fe(II)-Überschuß muß sehr vorsichtig titriert werden, sobald die gemessene Potentialdifferenz auf 600 mV angestiegen und wieder um 20 mV gesunken ist. Es wird daher auch ein Kontrollgerät verwendet, mit dem ein dauernder Stromfluß oder je nach Wunsch ein Stromstoß von 6 oder 1,8 sec Dauer im Abstand von 3 min automatisch eingestellt werden kann (die Einrichtung eignet sich also auch für automatische Titrationen). — Die Bestimmung von 0,003 mg Pu ist auf 5%, die von 1 mg auf 1% genau. Als Generatorkathode dient eine Pt-Ir-Spirale. Die Anode aus dem gleichen Material taucht in Überchlorsäure (1 + 1) und ist durch eine Fritte und eine Silicagelbrücke aus Natriumsilicat abgetrennt. Mit den zusätzlichen Indicatorelektroden wird bei konstantem Strom (0,1 µA) nach der Methode der derivativen polarographischen Titration[2] mit einem p_H-Meter gemessen. Grundlösung ist 0,6 m Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung mit 25% Schwefelsäure und 10% Phosphorsäure, in der noch 6,5 g Harnstoff je 100 ml gelöst sind. Die Methode ist sehr eingehend auf den Einfluß von Fremdionen getestet.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1417—1422 (1957). General Electric Co., Richland, Wash. (USA). — [2] Reilley, C. N., W. D. Cooke und N. H. Furman: Anal. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). K. Cruse

Die volumetrische Fluorbestimmung mit Thoriumnitratlösung fordert nach den Untersuchungen von J. A. Dean, M. H. Buehler und L. J. Hardin[1] vom Analysierenden eine gewisse Erfahrung bezüglich der Erkennung des Äquivalenzpunktes. Die Verff. haben deshalb bei einer Reihe von Proben (Urin, Getreidekorn, Knochen,

Alfalfa usw.) die Ergebnisse der Bestimmung mit spektrophotometrischer Endpunktserkennung[2] bei 540 mμ mit den Ergebnissen der Titration ohne Spektrophotometer verglichen. Als Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung der beiden Untersuchungsmethoden, wenn auch die Titrationen mit dem Spektrophotometer im allgemeinen etwas kleinere Werte als die Titrationen ohne Spektrophotometer an der gleichen Probe ergeben. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß die Titration ohne Spektrophotometer bei Serienuntersuchungen durch geübte Analytiker vorzuziehen ist, weil sie sich etwa zweimal schneller als die spektrophotometrische Titration ausführen läßt. Bei nur fallweise vorkommenden Analysen, die ein Einüben auf den visuellen Endpunkt nicht gestatten, ist dagegen das Instrument zu empfehlen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 949—958 (1957). Univ. Knoxville, Tenn. (USA). — [2] Chepelevetskii, M. L.: Zavodskaja Laborat. **11**, 498 (1945); Nichols, M. L., u. B. H. Kindt: Analyt. Chemistry **22**, 785 (1950); Goddu, R. F., u. D. N. Hume: Analyt. Chemistry **26**, 1740 (1954); Ma, T. S., u. J. Gwirtsman: Analyt. Chemistry **29**, 140 (1957); vgl. diese Z. **132**, 287 (1951), **148**, 136 (1955/56); **158**, 220 (1957). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Jodid und Jod in Jod-Jodidlösungen beschreiben J. Majer und E. Tomásch[1] drei Methoden. Das Jodid wird erst durch potentiometrische Titration mit Permanganat, Jodat oder Silbernitrat bestimmt. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes setzt man (je nach der Art des Titriermittels) KCN, HCl oder Aceton zu, wobei aus dem freien Jod positiv einwertiges Jod (JCN, JCl bzw. CH_3COCH_2J) und Jodwasserstoffsäure entstehen; die letzte wird mit dem angegebenen Titriermittel weiter titriert. Die Reaktionen verlaufen im Medium von 2 n Schwefelsäure und von Eisessig im Falle der Permanganat- und Jodatmethode, im Milieu von 2 n Schwefelsäure und Äthanol im Falle der argentometrischen Methode quantitativ. Die Essigsäure muß vor Gebrauch sauerstofffrei gemacht werden. — Die Oxydation von Jodid verläuft nach Ansicht der Verff. nicht über das Jodkation als Zwischenprodukt sondern unmittelbar zu freiem Jod.

[1] Československ. Farmac. **6**, 380—383 (1957) [Slowakisch] (mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.). Univ. Bratislava (ČSR). Z. Stejskal

Für die polarographische Bestimmung sehr kleiner Mengen Mangan in Gegenwart anderer Metalle verwendet P. Sanz-Pedrero[1] 3—4 Std vorher hergestellte 0,1 n Natriumsulfitlösung als Grundlösung. Ohne Vorbehandlung mit Stickstoff wird direkt an der Tropfelektrode (t = 3 sec) polarographiert. Die Manganstufenhöhe bei $E_{1/2}$ = — 1,54 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode ist für Konzentrationen zwischen 0,5 und 5,0 μg/ml dem Gehalt linear proportional. Wird das Polarogramm bei —1,2 V beginnend aufgenommen, dann bleiben die Ergebnisse auch völlig unbeeinflußt von einem Gehalt an P, Cd, Cu, As, Pb, Ca und Fe (5—10 μg/ml), auch dann, wenn Fällungen z. B. mit Pb oder Ca auftreten. In vergleichsweise ausgeführten Analysen wird festgestellt, daß die polarographische Methode mit höchstens 5% Fehler empfindlicher und genauer ist als die Photocolorimetrie des Mangans als Permanganat.

[1] An. Real Acad. Farmac. **23**, 323—336 (1957). S. Ramón y Cajal del CSIC. (Spanien). K. Cruse

Eisen. *Zum Nachweis kleinster Mengen Eisen (III)* empfiehlt J. de Oliveira Meditsch[1] *die Schmelzprobe mit Salicylaldoxim.* Eisen (III) (als Chlorid, Sulfat oder Nitrat) reagiert mit Salicylaldoxim unter Bildung einer violetten Farbverbindung. Nickel, Molybdän, Uran, Cer und Wismut stören den Eisennachweis und dürfen

nicht zugegen sein (die genannten Elemente reagieren ebenfalls mit Salicylaldoxim unter Bildung stark gefärbter Verbindungen). — *Ausführung.* Man mischt ein wenig der festen Probe in einem Mikrotiegel mit 0,1 g Salicylaldoxim (Fp etwa 57° C), schmelzt das Gemisch einige Minuten im kochenden Wasserbad und läßt dann abkühlen. Bei Gegenwart von Eisen (III) in der Probe erhält man einen violetten Schmelzkuchen. Auf diese Weise lassen sich noch 0,5 μg Eisen (III) nachweisen.

[1] Chemist-Analyst **46**, 69 (1957). Escola de Engenharia, Puerto Alegre (Brasilien).
K. Machner

P. Baily[1] empfiehlt bei der *colorimetrischen Eisenbestimmung in Form des Thiocyanates* der Lösung ein Gemisch von Aceton und Methyläthylketon zuzusetzen. Dadurch wird die Empfindlichkeit der Methode erhöht und die Färbung stabilisiert, so daß sie mindestens 90 min konstant bleibt. Eine Änderung des p_H-Wertes im Bereich von 1,1—1,9 ist ohne Einfluß, dagegen besteht eine gewisse Abhängigkeit von der Reagenszugabe. Na, K, Mn, Mg und Ca ergeben bei 100fachem Überschuß im Verhältnis zum Eisen nur Fehler, die unter 2% liegen. Uran muß abwesend sein, da es einen stark gelbgefärbten Komplex mit dem Reagens bildet. Von den geprüften Anionen (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, Silicat, Acetat und Pyrophosphat) stört in 100facher Menge nur das letzte, weil es den Eisen-Thiocyanatkomplex entfärbt. — *Ausführung.* Man verdünnt 1—20 ml Probelösung mit 10 bis 200 μg Fe/ml in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf etwa 30 ml und gibt 2 ml 2 n Salzsäure zu, so daß der p_H-Wert bei etwa 1,5 liegt. Nun setzt man 20 ml Aceton und 40 ml Methyläthylketon zu, schüttelt gut durch, pipettiert 5 ml Kaliumthiocyanatlösung (40 g/100 ml) dazu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und photometriert nach dem Durchmischen bei 490 mμ. — Die Einmeßkurven reichen bei Messung in 50 mm Schichtdicke von 0,10—0,50 μg Fe^{III}/ml, in 10 mm-Küvette von 0,10—2,00 μg Fe^{III}/ml.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1534—1536 (1957). Mines Res. Lab., Richmond, Johannesburg (Südafrika).
H. Pohl

Nickel. *Die volumetrische Nickelbestimmung mit Cyanidlösungen* wird, wie R. S. Young[1] berichtet, durch *Zink* gestört. Der Verf. untersuchte Lösungen, die außer Zn noch Fe und Al enthielten, die durch Zusatz von Citrat oder Pyrophosphat in Lösung gehalten wurden. Dabei wurde festgestellt, daß in Gegenwart von Citrat Zink eine Erhöhung der Ni-Werte verursacht, die jedoch unbedeutend ist, wenn die Konzentration an Zn weniger als die Hälfte der von Ni beträgt. In Anwesenheit von Pyrophosphat wird die Störung durch Zink verringert, so daß selbst die fünffache Zn-Menge (in bezug auf Ni) nur einen Fehler von + 2% bedingt.

[1] Chemist-Analyst **46**, 69, 75 (1957). Internat. Nickel Co. of Canada, Ltd., Copper Cliff, Ontario (Canada).
Klaus Brodersen

Nach L. D. Brake, W. M. McNabb und J. F. Hazel[1] läßt sich Nickel in Gegenwart von Kobalt *spektralphotometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure* (Dinatriumsalz = Na_2-ÄDTE) titrieren, wenn Kobalt mit Nitroso-R-Salz maskiert wird. Die Titration erfolgt nach einem modifizierten Verfahren von P. B. Sweetser und C. E. Bricker[2]. Nickel bildet nur im p_H-Bereich 3,5—4,0 quantitativ ein stabiles Chelat mit Na_2-ÄDTE, das bei 1000 mμ stark absorbiert. Kobalt ergibt mit Nitroso-R-Salz in acetatgepufferter Lösung einen sehr stabilen Komplex, der bei 1000 mμ völlig durchlässig ist. Auch Nickel wird durch Nitroso-R-Salz maskiert. Durch Zugabe von Salpetersäure zur siedenden Lösung werden aber der Nickelkomplex und das überschüssige Reagens zerstört. Durch zu langes Erhitzen wird auch der Kobaltkomplex angegriffen. Unter den vorgeschriebenen Bedingungen kann Kobalt nicht mit Na_2-ÄDTE reagieren. — *Arbeitsvorschrift.* Die kobalthaltige

Nickellösung (~ 30 ml) wird mit 10 ml Natriumacetatlösung (500 g Natriumacetat, wasserfrei in 1 l Wasser) und 40 ml Nitroso-R-Salzlösung (10 g/l) versetzt. Der p_H-Wert wird mit gesättigter Natronlauge zur beschleunigten Bildung des Kobaltkomplexes auf 5—7 eingestellt. Nach 10 min erhitzt man die Lösung gerade zum Sieden, fügt sofort 10 ml 8 n Salpetersäure hinzu und erhitzt genau 20 sec weiter. Dann kühlt man die Lösung in Eis auf Raumtemperatur und bewahrt die Probe bis zur Titration im Dunkeln auf. Mit gesättigter Natronlauge wird der p_H-Wert auf 3,5—4,0 eingestellt, die Probe wird in die Titrationszelle übergeführt und auf 120 ml verdünnt. Die Titration mit Na_2-ÄDTE erfolgt bei 1000 mμ in üblicher Weise. Die beobachteten Extinktionswerte sind wegen der erfolgenden Verdünnung durch das Titrationsmittel zu korrigieren. Es sollen wenigstens drei Meßpunkte jenseits des Endpunktes liegen. Nickelmengen von 6—25 mg können in Gegenwart von bis zu 7,0 mg Kobalt mit 0,1 m Na_2-ÄDTE-Lösung mit einem Fehler $< 1\%$ bestimmt werden. Mangan(II) und Zinn(IV) stören bis zu Gehalten von 4 mg nicht; bei Anwesenheit von Ag, Zn, Al, Cu, Fe^{III}, V^{IV}, V^{V} und Cr^{III} liegen die Ergebnisse zu hoch.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 314—317 (1957). Univ. Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 253 (1953); vgl. diese Z. **143**, 201 (1954).

H. Specker

Über die Bestimmung von Palladium mit 2-Mercapto-benzimidazol (I) und 2-Mercapto-benzthiazol (II) berichten A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[1] kurz. Mit I fällt Pd zwischen p_H 5,0 und 10,1 und mit II zwischen 5,6 und 10,2 quantitativ aus. Die Niederschläge, die nach dem Trocknen bei 110° C die Zusammensetzung $Pd(C_7H_5N_2S)_2$ bzw. $Pd(C_7H_4NS_2)_2$ haben, können entweder gewogen oder in eingestellter überschüssiger KCN-Lösung, welche mit $AgNO_3$ Lösung zurücktitriert wird, gelöst werden. — Geringe Mengen Thiosulfat stören zwischen p_H 5,5 und 7,0 nicht, wohl aber stören Pt^{4+}, Sn^{2+} und CN^-. Weitere Einzelheiten über die Verfahren vgl. A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[2].

[1] Naturwissenschaften **44**, 511 (1957). Jadavpur Univ. Calcutta (Indien). — [2] Diese Z. **162**, 96, 101 (1958).

G. Denk

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Literatur. J. G. Burr jr., *Tracer Applications for the Study of Organic Reactions*. X, 291 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1957. Preis 7,50 $.

Der Verf. hat sich in dem vorliegenden Werk bemüht, einen möglichst vollständigen Überblick über diejenigen organischen Reaktionen zu geben, die mit Hilfe der Isotopenverfahren untersucht worden sind. Die Literatur ist im Textteil des Buches bis Ende 1952 berücksichtigt. Bis Ende 1954 und Anfang 1955 erschienene Arbeiten sind in einem Anhang zusammengestellt. Nach allgemeinen Betrachtungen über die Isotopentracermethoden werden die untersuchten Reaktionen gruppenweise behandelt. Es handelt sich um Austausch- und Verdrängungsreaktionen in nicht aromatischen und aromatischen Systemen, um Prozesse, bei denen freie Radikale oder Carboniumion auftreten, um Reaktionen der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung, um Oxydations-, Polymerisationsreaktionen und viele andere, schließlich um Strukturuntersuchungen an Molekülen und stabilen Zwischenprodukten. Das Buch bildet mit seiner Fülle von Material ein wertvolles Nachschlagewerk. Da bei den einzelnen Reaktionen auch die Ergebnisse älterer Untersuchungen mitberücksichtigt sind, besteht die Möglichkeit die Erfolge der Tracermethode im Vergleich mit anderen Verfahren zu beurteilen. A. Kurtenacker

Die Erhitzungskurven binärer Gemische von n-Alkanen hat W. M. Mazee[1] zum Zwecke der thermischen Analyse von Alkangemischen aufgenommen. Die verschiedenen Typen von Schmelzdiagrammen, die dabei auftreten, gestatten es nicht in allen Fällen, den Gehalt der zweiten Komponente („Verunreinigung") zu berechnen. Auch die Menge der zweiten Komponente kann von Einfluß sein, z. B. bei begrenzter Mischbarkeit. Noch schwieriger wird es, wenn Systeme mit mehr als zwei Komponenten vorliegen. — An einzelnen Mischungen wurden untersucht: $C_{21}H_{44}$-$C_{31}H_{64}$ (eutektisches Gemisch), $C_{21}H_{44}$-$C_{23}H_{48}$ (auch im festen Zustand völlig mischbar), $C_{35}H_{72}$-$C_{36}H_{74}$ (Mischkristalle; Unterschiede im Schmelzpunkt so gering, daß der Gehalt an Hexatriacontan kaum bestimmbar ist). Auch die Systeme $C_{18}H_{38}$-$C_{17}H_{36}$ und $C_{20}H_{42}$-$C_{19}H_{40}$ sind nicht mit Sicherheit analysierbar.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 97—106 (1957). Koninklijke/Shell-Lab., Amsterdam (Niederlande). G. Denk

Gaschromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen. Das relative Wärmeleitvermögen zahlreicher Kohlenwasserstoffe ist Gegenstand einer Untersuchung von D. M. Rosie und R. L. Grob[1]. Die Kenntnis solcher Werte ermöglicht eine genauere quantitative Auswertung von *Gasverteilungschromatogrammen* in allen den Fällen, in welchen die Differenzen der Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Gase bzw. Dämpfe gegenüber der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases nicht mehr in erster Näherung als gleich angesehen werden können. — Die Verff. benutzen als Korrekturgrößen die molaren Flächen der auf Benzol = 100,0 bezogenen Elutionsbanden, die unter Standardbedingungen gemessen werden. Gearbeitet wird mit dem Perkin-Elmer-Fractometer, Modell 154, einer 2 m-Kolonne mit Dinonylphthalat auf Celite Nr. 545 und dem Trägergas Helium bei 125° bzw. 85° C. Nachstehend die Korrekturgößen: *n-Pentan* 105; *n-Hexan* 123; *n-Heptan* 143; *n-Octan* 160; *n-Nonan* 177; *n-Decan* 199; *Benzol* 100; *Toluol* 116; *Äthylbenzol* 129; *o-Xylol* 130; *m-Xylol* 131; *p-Xylol* 131; *Isopropylbenzol* 142; *n-Propylbenzol* 145; *p-Äthyltoluol* 150; *1,2,4-Trimethylbenzol* 150; *1, 3, 5-Trimethylbenzol* 149; *sek.-Butylbenzol* 158; *2, 2-Dimethylbutan* 116; *2, 3-Dimethylbutan* 116; *2-Methylpentan* 120; *3-Methylpentan* 119; *2, 2-Dimethylpentan* 133; *2, 4-Dimethylpentan* 129; *2, 2, 3-Trimethylbutan* 129; *2, 3-Dimethylpentan* 135; *2-Methylhexan* 136; *3-Methylhexan* 133; *3-Äthylpentan* 131; *2, 2, 4-Trimethylpentan* 147; *Cyclopentan* 97; *Methylcyclopentan* 115; *1, 1-Dimethylcyclopentan* 124; *Äthylcyclopentan* 126; *1, 2, 4-Trimethylcyclopentan (cis, trans, cis)* 136; *1, 2, 4-Trimethylcyclopentan (cis, cis, trans)* 143; *Cyclohexan* 114; *Methylcyclohexan* 120; *1, 1-Dimethylcyclohexan* 141; *1, 4-Dimethylcyclohexan (cis)* 146; *Äthylcyclohexan* 145. — Die Korrektur der bei der Analyse von Mehrstoffgemischen erhaltenen Bandenflächen mit diesen Faktoren führt zu einer Analysengenauigkeit von 2,6% gegenüber 6,2% bei der unmittelbaren Auswertung nach Gewichtsprozent und 11% bei der Auswertung nach Mol-%. Die Korrekturfaktoren sind weitgehend temperaturunabhängig.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1263—1264 (1957). Esso Res. Engng. Co., Linden, N. J. (USA). H. Hartkamp

Über die Bestimmung von aliphatischen primären Aminoverbindungen berichten F. E. Critchfield und J. B. Johnson[1]. Das primäre Amin wird mit einem gemessenen Überschuß von 2,4-Pentandion (Enolform von Acetylaceton) umgesetzt, wobei analog wie mit Salicylaldehyd[2] eine Kondensation unter Wasseraustritt erfolgt. Der Überschuß an Pentandion, welches in Pyridin wie eine schwache Säure reagiert, wird mit Natriummethylat gegen Thymolblau als Indicator zurücktitriert. Die stärker basischen Amine reagieren schon bei 20° C quantitativ, bei schwächer basischen Aminen ist Erhitzen auf 98° C nötig. Aminosäuren müssen vorher in ihre

Natriumsalze übergeführt werden, da die freien Säuren zu langsam reagieren. Das Verfahren ist für primäre Alkoholamine, Äthylenamine, aliphatische Amine und Ammoniak anwendbar, wobei die Genauigkeit $\pm$ 0,1% beträgt. Bei der Titration stören Säuren und Basen, deren Ionisationskonstante größer als 10^{-2} ist. Außerdem stören auch gewisse sek. Amine, wie Alkoholamine, und heterocyclische sek. Amine, wie Piperazin und Morpholin, da sie sich ebenfalls langsam mit Pentandion umsetzen. Aromatische prim. Amine sowie stark verzweigte aliphatische prim. Amine sind nicht bestimmbar. — *Arbeitsweise.* Es werden genau je 10 ml einer 2,5 n Pentandionlösung (260 ml Pentandion mit Pyridin auf 1 l aufgefüllt) in zwei 250 ml-Erlenmeyer-Kolben einpipettiert. In den einen Kolben wird dann die Probe (10—15 m Äqu. prim. Amin) gegeben, während der andere Kolben zur Leerwertsbestimmung benutzt wird. Man läßt 15—60 min, in einigen Fällen bis zu 120 min stehen, fügt 1 ml 1%ige Thymolphthaleinlösung in Pyridin hinzu und titriert mit 0,5 n Natriummethylat in Pyridin. (Zur Herstellung der Natriummethylatlösung löst man 163 g Natriummethylat in Methanol zu 1 l, nimmt hiervon 167 ml, setzt 40 ml Methanol zu und füllt mit Pyridin auf 1 l auf; die Lösung wird gegen Benzoesäure, die in Pyridin gelöst ist, mit Thymolphthalein als Indicator gestellt.) In gleicher Weise bestimmt man die im zweiten Erlenmeyer-Kolben befindliche Pentandionlösung als Leerwert. Die Differenz zwischen Probe- und Leerwert wird der Berechnung für den Gehalt an prim. Amin zugrunde gelegt. Aminosäuren müssen vorher in ihre Natriumsalze übergeführt werden, indem man einen berechneten Betrag von Natriummethylat in Pyridin hinzugibt. Der Verbrauch der Aminosäure an Natriummethylat wird getrennt durch Titration in Äthylendiamin (Indicator Benzopurpurin 4B) bestimmt. Die Reaktion mit Pentandion wird sodann bei 98° C ausgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1174—1176 (1957). Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W.Va. (USA). — [2] Wagner, C. D., R. H. Brown u. E. D. Peters: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2611 (1947); vgl. diese Z. **146**, 48 (1955). G. Kainz

Einen spezifischen Tüpfelnachweis für Nitromethan und Nitroäthan geben F. Feigl und D. Goldstein[1] an. Der Nachweis beruht auf der Zersetzung der Alkalisalze dieser Verbindungen mit starken Säuren zu Formaldehyd bzw. Acetaldehyd, die durch die Violettfärbung einer Suspension von Chromotropsäure in konz. Schwefelsäure, bzw. durch die Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium und Piperidin erkannt werden. Noch 2,5 μg Nitromethan, bzw. 8 μg Nitroäthan können so erfaßt werden. In der Gruppe der Mono- und Polynitroparaffine ist der Nachweis spezifisch. — *Ausführung. 1. Nitromethan.* Man schüttelt einen Tropfen der äthanolischen Probelösung in einem Mikroreagensglas mit einem Tropfen 2%iger Natronlauge, versetzt nach einigen Minuten mit 3—4 Tropfen Reagenslösung (frisch bereitete Suspension von Chromotropsäure in konz. Schwefelsäure) und erwärmt im Wasserbad. Eine Violettfärbung zeigt die Anwesenheit von Nitromethan an. — *2. Nitroäthan.* Das Reagens ist ein Gemisch gleicher Teile 20%iger wäßriger Piperidinlösung (oder auch Morpholinlösung) und 5%iger, wäßriger Nitroprussidnatriumlösung. — Zur Prüfung versetzt man 1 Tropfen der alkalischen, methanolischen Probelösung mit 3 Tropfen Schwefelsäure (1:1), verschließt das Mikroreagensglas, dessen Wände frei von Flüssigkeit sein müssen, mit einem Filterpapier, das mit der Reagenslösung getränkt ist, und erhitzt auf dem Wasserbad. Bei Anwesenheit von Nitroäthan erscheint spätestens nach 2 min ein blauer Fleck auf dem gelben Papier.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1521—1522 (1957). Lab. Prod. Miner., Minist. Agr., Rio de Janeiro (Brasilien). Klaus Brodersen

Tüpfelnachweise für Nitromethan, Monochlor(brom)-Essigsäure, Dimethylsulfat, Jodmethan und Methylschwefelsäure beschreiben F. Feigl und D. Goldstein[1]. Der Nachweis von Nitromethan beruht auf der von F. Sachs und M. Craveri[2] zuerst beobachteten Blaufärbung des Umsetzungsproduktes von Nitromethan mit *1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure* in alkalischer Lösung (vgl. auch L. R. Jones und J. A. Riddick[3]). Die Nachweise der anderen Stoffe beruhen auf der Überführung in Nitromethan. — *Ausführung. 1. Nitromethan.* 1 Tropfen der alkoholischen Untersuchungslösung wird in einem Mikroreagensglas mit einem Tropfen der Reagenslösung (0,5%igo wäßrige Lösung des Natriumsalzes der 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure) und einigen Milligrammen Calciumoxyd versetzt und umgeschüttelt. An einer Blaufärbung können bis zu 0,6 μg Nitromethan erkannt werden. Nitroäthan gibt die Färbung nicht. — *2. Monochlor- und Monobromessigsäure.* 1 Tropfen der wäßrigen Probelösung wird mit einigen Milligrammen festem Natriumnitrit und einem Überschuß an Calciumoxyd behandelt. Nach 3 min langem Erhitzen auf dem Wasserbad gibt man 1—2 Tropfen der Reagenslösung zu und kann an der Blaufärbung bis zu 5 μg Monochlor- und bis zu 10 μg Monobromessigsäure erkennen. Methylsulfonsäure und deren Salze stören! — *3. Dimethylsulfat oder Jodmethan.* 1 Tropfen der Reagenslösung und einige Milligramme Natriumnitrit werden mit 1 Tropfen der alkoholischen Probelösung 5 min lang auf 60° C im Wasserbad in einem Mikroreagensglas erwärmt. Nach Zusatz von einigen Milligrammen Calciumoxyd erkennt man bis zu 300 μg des Dimethylsulfates an der Blaufärbung; bis zu 50 μg ergeben eine schwache violette Farbe; bis zu 80 μg Jodmethan erkennt man an einer Blaufärbung. — *4. Methylschwefelsäure.* Ausführung wie bei 3. Bis zu 100 μg können an der Blaufärbung erkannt werden, wenn Monohalogenessigsäuren abwesend sind. Äthylschwefelsäure gibt die Reaktion nicht.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1522—1523 (1957). Lab. Prod. Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3685 (1905). — [3] Analyt. Chemistry **28**, 1493 (1956); vgl. diese Z. **156**, 157 (1957). Klaus Brodersen

Für die Colorimetrie von Fettalkoholen beschreibt W. Weigel[1] im Anschluß an eine frühere Untersuchung[2] die Grundlagen einer vielseitig verwendbaren Analysenmethode, mit der es möglich ist, neben den Gesamtalkoholen auch die gesättigten, ungesättigten bzw. die primären, sekundären, tertiären und auch die Isoalkohole differenziert zu bestimmen. Das Prinzip der Methode beruht auf der Dehydratisierung der Fettalkohole mit konz. Schwefelsäure zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zu Farbstoffen reagieren. Wegen der verschiedenen Reaktionsaktivität der einzelnen Alkohole werden von Fall zu Fall verschiedene Reaktionstemperaturen angewandt. Bei 100° C reagieren sämtliche Alkohole und Oxysäuren, außerdem andere ungesättigte Verbindungen wie Cholesterin und ungesättigte Fettsäuren, Fettaldehyde und Fettketone. Die Reaktion, die sehr temperaturabhängig ist, ist nach 1 Std fast vollständig beendet (Fehlerbreite bei 10—800 μg 10—15 μg). Bei 60° C reagieren alle ungesättigten Verbindungen und auch sekundäre, tertiäre sowie Isoalkohole mit Verzweigung in der β-Stellung. Bei Zimmertemperatur kommen nur tertiäre Alkohole und Cholesterin zur Reaktion. Auch in diesem Falle ist große Temperaturabhängigkeit vorhanden. Während nach der Reaktion bei 100° und bei 60° C die Farbstoffe mehrere Stunden beständig sind, muß nach der Reaktion bei Zimmertemperatur innerhalb 15—30 min abgelesen werden. — *Ausführung.* Man befreit die in Chloroform gelösten Fettsubstanzen mit einem Alkoholgehalt von 10—800 μg weitgehend vom Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit 3 ml Eisessig, 3 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml einer 4%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd

in etwa 50%iger Schwefelsäure gut gemischt und im kochenden Wasserbad 60 min erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgt die Messung im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50 in einer 0,5 cm-Küvette. Für die Berechnung wird bei Serum auf Stearylalkohol (Eichkurve) bezogen, bei der colorimetrischen Fettalkoholzahlbestimmung auf die Alkoholreaktionskurve, die die Abhängigkeit der Extinktion von der Kettenlänge angibt. Die Reaktion bei 60° C wird entsprechend ausgeführt und auf Oleylalkohol berechnet. Der Einfluß durch kurzkettige gesättigte Fettalkohole ist gering: bei je 100 μg ermitteltem Stearylalkohol sind von der Extinktion 0,01 abzuziehen. Auch die Reaktion bei Zimmertemperatur wird analog vorgenommen. Bei den niederen Alkoholen (z. B. Butyl- und Amylalkoholen) wird nach der Reaktion mit 6 ml Schwefelsäure-Eisessiggemisch 3:3 verdünnt. Bei langkettigen Alkoholen ist die Empfindlichkeit nur gering. Die Berechnung erfolgt je nach der Zusammensetzung (bei höheren Alkoholen auf Dimethyl-n-heptadecylcarbinol). Bei Anwesenheit von ungesättigten Alkoholen muß noch eine vierte Reaktion (bei Zimmertemperatur) ausgeführt werden. In diesem Fall kommt ein Gemisch von Schwefelsäure-Eisessig (5:1) zur Anwendung. Da sekundäre Alkohole gegenüber den ungesättigten in einem anderen Verhältnis als bei der 60° C Reaktion reagieren, können die einzelnen Fraktionen unterschieden und berechnet werden. Der Bestimmungsfehler wird selbstverständlich größer bei Zunahme der verschiedenartigen Komponenten. Synthetische Gemische lassen sich mit größerer Genauigkeit als natürliche analysieren.

[1] Pharmazie **12**, 357—363 (1957). II. Med. Univ.-Klinik, Charité, Berlin. — [2] Weigel, W.: Pharmazie **11**, 786 (1956); vgl. das folgende Referat. H. Kathen

Zur colorimetrischen Bestimmung von Fettsäuren benutzt W. Weigel[1] die von ihm schon früher angegebene, als „Formaldehydreaktion" bezeichnete Methode[2]. Die Intensität der Formaldehydreaktion nimmt mit Verlängerung der Fettsäurekette beträchtlich zu, erreicht bei C_{18} ein Maximum und fällt dann mit zunehmender C-Atomzahl stark ab. Um die colorimetrische Fettsäurezahlbestimmung verwerten zu können, ist daher die Auftrennung der Fettsäuregemische in nieder- ($< C_{18}$) und höhermolekulare ($> C_{18}$) Fettsäuren (mit Magnesiumacetat in Äthanol) notwendig. Bei C_{10}—C_{18}-Säuren stimmt die colorimetrische Fettsäurezahl mit der VZ praktisch überein. Die colorimetrische Fettsäurezahl wird definiert als Extinktion von 500 μg Fettsäure in 6 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml 10%iger wäßriger Formaldehydlösung, abgelesen bei einer Schichtdicke von 0,5 cm mit Filter S 43 (Pulfrich-Photometer). Fettalkohole, Fettketone und Fettaldehyde reagieren ebenfalls mit Formaldehyd. Erstere sind, bezogen auf Fettsäuren, aktiver und reagieren schon ab C_3—C_4 (Maximum bei C_{16}, kein Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen). Isoverbindungen reagieren schwächer als normalkettige. Für die genannten 3 Verbindungstypen werden am besten andere geeignetere Farbreaktionen benutzt. Anscheinend reagieren Dicarbonsäuren nicht, wohl aber Sterine, (Cholesterin) die z. B. bei Serumanalysen entfernt oder durch spezielle Bestimmung ermittelt werden müssen. Bilirubin, Glucose, Aceton und Citronensäure stören in den praktisch vorkommenden Mengen nicht. Der Glycerinanteil der Fette ist so gering, daß auf eine Verseifung und eine Abtrennung der Seifen verzichtet und die Bestimmung direkt mit Neutralfetten durchgeführt werden kann. Zur Analyse ist so viel von dem Produkt in Chloroform zu lösen, daß mindestens 2 Ansätze mit je 500 μg zur Reaktion gebracht werden können (also insgesamt etwa 4—5 mg). Man verfährt weiter wie früher[2] angegeben. Bei Vorhandensein von Fettsäuren mit mehr als 26 C-Atomen müssen Trübungen abzentrifugiert werden. Der Meßbereich der Methode beträgt 10—500 μg, Empfindlichkeit und Fehler betragen 5—10 μg. Bei der Wasserdampfdestillationsprobe

wird das Eindampfen des fettsäurehaltigen Chloroforms statt mit KOH mit 3 Tropfen H_2O durchgeführt. Aus der Differenz beider Reaktionen läßt sich der Farbverlust errechnen, mit dem auf das mittlere Molgewicht geschlossen werden kann. Die dabei auftretenden Verluste der in Frage kommenden Säuren sind in einer Tabelle wiedergegeben. — Zur Magnesiumsalztrennung werden 2000 μg Fettsäuren in $CHCl_3$ mit 2 ml etwa 50 mg-%iger alkohol. Magnesiumacetatlösung bis auf einen geringen Rest in einem Schliffzentrifugenglas eingedampft, dazu werden 2 ml Äthanol und 1 Tropfen 10%ige NH_4OH-Lösung gegeben, es wird noch mehrere Male aufgekocht, auf 2 ml mit Äthanol aufgefüllt und über Nacht bei etwa 5° C stehengelassen. Nach Abzentrifugieren des Niederschlages erfolgen die Bestimmungen in je 0,5 ml. — *Fettsäurebestimmung in Blut und Blutserum.* Man erhitzt 0,1 ml Serum mit ~6 ml Alkohol—Chloroform (3:1) im Wasserbad kurze Zeit zum Sieden, füllt nach dem Abkühlen auf 10 ml auf und filtriert (zentrifugiert). Davon werden 5 ml im Reaktionsröhrchen mit 3 Tropfen 2 n KOH-Lösungen zur Trockne eingedampft und nach [2] weiterbehandelt. Als Blindwert wird 0,1 ml Serum in 0,9 ml H_2O mit 1 ml 20%iger Trichloressigsäure enteiweißt. 1 ml davon wird zur Bestimmung verwendet. Bei Blut- und Fettbelastungskurven wird 0,1 ml Blut in 0,9 ml physiologische NaCl-Lösung gegeben, die Blutkörperchen werden abzentrifugiert, 0,5 ml Lösung dienen zur Analyse. Wenn die Inhaltsstoffe der Erythrocyten mitbestimmt werden sollen, so muß an Stelle der physiologischen NaCl-Lösung H_2O verwandt werden. Bei Gesamtblut erfolgt die Hämolyse von 0,05 ml mit 0,45 ml H_2O, dazu kommt das Alkohol-Chloroformgemisch.

[1] Pharmazie **11**, 786—791 (1956). II. Med. Univ.-Klinik, Charité Berlin. — [2] Weigel, W.: Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **58**, 1038 (1956); vgl. diese Z. **159**, 398 (1957/1958). H. Kathen

Papierchromatographische Methode zur Trennung der Fettsäuren C_2 bis C_6. R. M. Manganelli und F. R. Brofazi [1] trennen die Fettsäuren über die Äthylaminsalze. Die Säuren werden durch Chlorphenolrot auf dem Papier sichtbar gemacht. Zur Herstellung des Lösungsmittelgemisches schüttelt man 500 ml n-Butanol bei 20° C mit der gleichen Menge Wasser. Die Unterphase füllt man auf den Boden des Chromatographietroges; zu 490 ml der Oberphase gibt man 10 ml 33,33%iges wäßriges Äthylamin, schüttelt das Gemisch gut durch und läßt 1 Std stehen, wobei sich eine schmale wäßrige Schicht absetzt, die man verwirft. Mit der Oberphase wird absteigend chromatographiert. Von den verschiedenen Säuren stellt man Standardlösungen im Konzentrationsbereich 15—40 μg/5 μl her und bringt mit Äthylamin auf einen p_H-Wert von 8,0—9,0. Je 5 μl der Probe gibt man zur Chromatographie auf das Papier (Whatman Nr. 1). Nach einer Laufzeit von 20 Std trocknet man die Chromatogramme 1—2 Std an der Luft und taucht dann kurz in eine Lösung aus Chlorphenolrot in Äthanol (200 mg Chlorphenolrot in 100 ml 95%igem Äthanol). Die Äthylaminsalze der Säuren erscheinen als purpurrote Flecke auf gelbem Grund und bleiben mindestens 3 Std stabil. Die R_f-Werte der Säuren liegen für eine Trennung genügend weit auseinander: *Essigsäure* 0,14 (0,14); *Propionsäure* 0,21 (0,23); *Buttersäure* 0,33 (0,35); *Valeriansäure* 0,50 (0,52); *Capronsäure* 0,62 (0,68). (Die Werte in Klammern gelten für die Säuren in Gemischen.) Die quantitative Bestimmung der Säuren erfolgt durch Planimetrieren der Flecke 20 min nach der Behandlung mit Chlorphenolrot. Die Genauigkeit der Bestimmung liegt innerhalb ± 3—6%. — Bei der Anwendung der Methode zur *Untersuchung von Abwasserschlamm* wurden die flüchtigen Säuren nach folgendem Verfahren isoliert: Das Wasserdampfdestillat der Probe fängt man in einer bestimmten Menge Natronlauge auf und titriert davon einen aliquoten Teil mit Salzsäure gegen Phenolphthalein zur Bestimmung der Gesamtsäuren. Den übrigen Teil engt man so weit

ein, bis die Konzentration der Säuren etwa 0,4 n beträgt, fügt eine der Natronlauge äquivalente Menge Ammoniumsulfat hinzu, säuert mit Schwefelsäure bis p_H 3,0 an und setzt mit Äthylamin bis p_H 8,0—9,0 um. Die Probe verdünnt man bis zu einer Normalität der flüchtigen Säuren von 0,2 oder mehr. 5 μl dieser Lösung werden chromatographiert. Natriumionen bewirken ein Verhalten der Flecke auf der Startlinie, wodurch die quantitative Bestimmung der Essigsäure verhindert wird. Der Zusatz von Ammoniumsulfat hebt diese Wirkung jedoch auf und ermöglicht auch die Essigsäurebestimmung. Ameisensäure und Essigsäure haben den gleichen R_f-Wert. Da der Abwasserschlamm aber keine Ameisensäure enthält, kann die Essigsäure trotzdem quantitativ darin ermittelt werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1441—1443 (1957). Rutgers Univ. New Brunswick, N. J. (USA). EVA NEUHAUS

H. R. ROBERTS und W. BUCEK[1] verfahren zur Trennung der C_2—C_6-Fettsäuren ganz ähnlich, verwenden aber *die horizontale Papierchromatographie*. Die Fettsäuren werden in ihre Äthylaminsalze übergeführt und mit wassergesättigtem Butanol bei 50° C chromatographiert. Die Äthylaminsalze werden mit Chlorphenolrot als purpurrote Flecken auf gelbem Hintergrund sichtbar gemacht. Es können noch 0,25 μg Säure nachgewiesen werden. Ameisensäure und Essigsäure sind nicht trennbar. Als Indicatoren am Chromatogramm eignen sich auch Bromphenolblau in Alkohol bzw. Ninhydrin in Chloroform. — *Arbeitsweise.* Whatman-Papier Nr. 1 (12 × 17 cm) wird beiderseits im Abstand von 1 bzw. 1,5 cm vom Rand weg abgebogen und in den Chromatographiekasten gebracht, in dem sich butanolgesättigtes Wasser befindet, das 0,1 n an Äthylamin ist. Dann versetzt man die wäßrige Probelösung so lange mit 33%iger wäßriger Äthylaminlösung, bis ein p_H-Wert von 8 erreicht ist. Man bringt 0,5 μl dieser Lösung auf das Papier und entwickelt das Chromatogramm bei 50° C in horizontaler Lage 1 Std lang mit 1-Butanol, das bei 22° C mit Wasser gesättigt worden ist. Nach dem Trocknen an der Luft (1 Std) wird das Chromatogramm in eine 0,2%ige Lösung von Chlorphenolrot in 95%igem Äthylalkohol getaucht. Hierbei erscheinen die fettsauren Salze als purpurrote Flecken, während der alkalische Hintergrund gelb wird.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1447—1449 (1957). Nation. Dairy Prod. Corp., Oakdale, Long Island, N. Y. (USA). G. KAINZ

Die Lage der Doppelbindungen in einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren läßt sich nach A. T. JAMES und J. WEBB[1] am besten nach oxydativer Aufspaltung mit Kaliumpermanganat und Veresterung der Spaltprodukte mit Diazomethan aus den Retentionszeiten der so entstehenden Methylester bei der Gasverteilungschromatographie ermitteln. Es ist allerdings notwendig, zuvor die Kettenlänge (C-Zahl) der jeweils interessierenden ungesättigten Fettsäuren (Methylester) zu kennen. Da die mono- und diolefinischen Fettsäuren aus einer mit Apiezon M-Vakuumfett auf Celite Nr. 545 beschickten Säule (etwa 120 cm lang) zwischen der entsprechenden gesättigten Fettsäure und ihrem nächstniedrigeren Homologen austreten, läßt sich die Ermittlung der C-Zahl mit der Isolierung des jeweiligen Gemisches ungesättigter Fettsäuren mit gleicher C-Zahl kombinieren. Die Verff. schließen zu diesem Zweck an den als Detektor dienenden Gasdichtemesser ein mit methanolfeuchter, fettfreier Baumwolle beschicktes Auffangrohr (Calciumchloridrohr) an. Nach Durchgang der Elutionsbande wird das gesammelte Material dreimal mit je 5 ml Äther aus dem Auffangrohr eluiert. Die ätherischen Auszüge werden in einem 10 ml-Zentrifugenglas eingedampft, der Rückstand mit wenigen Tropfen Essigsäure gelöst, mit 100 mg feinpulvrigem Kaliumpermanganat versetzt und im

Wasserbad 1 Std lang auf 70° C erwärmt. Danach gibt man 3 ml Wasser und — zur Entfernung von $KMnO_4$ und MnO_2 — Kaliummetabisulfit hinzu, säuert mit 5 n Schwefelsäure stark an und extrahiert fünfmal mit je 5 ml Äther. Die über Natriumsulfat getrockneten, vereinigten Extrakte werden in einem Zentrifugenglas eingedampft, in welches man anschließend Diazomethan und Äther hineindestilliert. Nach 30 min langem Stehen bei 0° C werden der Äther und das überschüssige Diazomethan auf dem Wasserbad abdestilliert, und der Rückstand, welcher die Spaltprodukte der ungesättigten Fettsäuren in Form ihrer Methylester enthält, in wenigen μl eines bei der Chromatographie nicht störenden Lösungsmittels (z. B. Pentadecylsäuremethylester) aufgenommen. Die resultierende Lösung wird der Säule zugeführt, die zuvor mit Mischungen von Methylestern bekannter Mono- und Dicarbonsäuren geeicht worden ist. Zur Identifizierung der Hauptspaltprodukte können die Retentionszeiten benutzt werden, deren Logarithmen sowohl bei den Monocarbonsäuren als auch den Dicarbonsäuren linear mit der Kohlenstoffzahl verknüpft sind ($\Delta \log Rt/\Delta CH_2$ ist in beiden Fällen 1,54). Die Verff. führen auf die beschriebene Weise den *Nachweis von Ölsäure und von Octadecen-(11)-ylsäure [Octadecen-(6)-säure-(18)] in menschlichen roten Blutkörperchen und Plasma*, ferner von *Linolensäure in Plasma* und von *verschiedenen Octadecenylsäuren in Kuhmilch*. — Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der Retentionszeiten der Methylester verschiedener Mono- und Dicarbonsäuren bei Verwendung verschiedener stationärer Phasen und Beispiele zur Trennung von Vielstoffgemischen.

[1] Biochemic. J. **66**, 515—520 (1957). Nat. Inst. Med. Res., Mill Hill, London. N. W. (England). H. Hartkamp

Für die papierchromatographische Trennung von Fettsäureaniliden, die sich in einfacher Weise aus den freien Fettsäuren oder ihren Estern darstellen lassen, empfehlen A. P. de Jonge und A. Verhage[1] als mobile Phase Cyclohexan und als stationäre Phase je nach der Kohlenstoffzahl der zu trennenden Fettsäuren 80%iges Methanol (C_4—C_{12}), 50%iges Äthanol (C_2—C_6) oder 20%iges n-Propanol (C_1—C_5). Die mit diesen Systemen erhaltenen R_f-Werte werden von kleinen Schwankungen der Alkoholgehalte in den stationären Phasen nicht beeinflußt; sie steigen aber bei mehrfacher Verwendung eines Laufmittelansatzes rasch an; ebenso werden bei höheren Temperaturen und bei größeren Laufzeiten höhere R_f-Werte gefunden. Infolgedessen sind die Standardabweichungen beim Arbeiten in nichttemperierten Räumen verhältnismäßig groß. Zu besserer Reproduzierbarkeit gelangt man bei kontrollierter Arbeitstemperatur ($\Delta R_f \approx 0{,}02$—$0{,}03$); dabei spielen auch die Temperatur, bei welcher die chromatographischen Kammern mit den Laufmitteldämpfen gesättigt werden, und die Arbeitstemperatur eine Rolle. — Die aus den R_f-Werten errechneten R_M-Werte ($R_M = \log [1 - R_f]/R_f$) hängen linear von der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Fettsäuremolekeln ab. — *Arbeitsvorschrift.* Die 75×450 mm großen Papierstreifen (Schl. & Sch. Nr. 2040 a gl) werden zweimal (2 Std bzw. 1 Std) in 96%igem Äthanol gewaschen, bei 80° C getrocknet und in drei Teilstreifen von je 13 mm Breite zerlegt, auf welche man 20 mm vom unteren Rande entfernt die äthanolische Lösung der Anilide (5 mg/ml) aufbringt. Die Streifen werden zunächst 15—20 Std lang in der mit 250 ml Laufmittel (80 Vol.-Tlen mobiler Phase, 20 Vol.-Tlen stationärer Phase) beschickten Kammer bei 15 oder 20° C äquilibriert und dann 2—3 Std lang entwickelt. Die Lage der einzelnen getrennten Flecken wird im fertigen Chromatogramm mit einem nach Angaben von D. M. Tennent und Mitarb.[2] umgebauten Beckman DU-Spektralphotometer durch Messung bei 243 mμ ermittelt. Zur besseren Kennzeichnung der Start- und Frontlinie im Extinktionsdiagramm werden an diesen Stellen Löcher in das Papier gestanzt (höhere Durchlässigkeit).

Das vorstehend beschriebene papierchromatographische Trennverfahren kann nach A. P. DE JONGE und A. VERHAGE[3] auch zur *quantitativen spektralphotometrischen Bestimmung der Fettsäureanilide* dienen. Man unterteilt dazu zweckmäßig das chromatographische Papier in einen schmalen (13 mm) und einen 4mal so breiten (52 mm) Streifen, die beide in ihrer ganzen Breite auf der Startlinie mit der Analysenlösung beschickt werden (äthanolische Lösung mit 5 mg/ml im Abstand von je 4 mm auftropfen und eintrocknen), wobei auf den breiteren Streifen viermal soviel Substanz aufgebracht wird wie auf den schmaleren. Der letzte wird zur Lokalisierung der getrennten Substanzflecken in der beschriebenen Weise benutzt. Die entsprechenden Bereiche des breiteren Streifens werden ausgeschnitten und durch 2 min langes Kochen mit 3—4 ml 96%igem Äthanol eluiert. In gleicher Weise wird aus einem entsprechend großen, substanzfreien Papierstück eine Blindlösung hergestellt. Die Extinktionen der auf 5 ml aufgefüllten Lösungen werden im Absorptionsmaximum der Fettsäureanilide (243 mμ) gegen 96%iges Äthanol in 1 cm-Küvetten gemessen.

[1] Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 221—238 (1957). Unilever Res. Lab., Vlaardingen (Niederlande). — [2] TENNENT, D. M., J. B. WHITLA und K. FLOREY: Analyt. Chemistry **23**, 1748 (1951); vgl. diese Z. **136**, 432 (1952). — [3] Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 239—248 (1957). H. HARTKAMP

Die Trennung des α-Glycerophosphates (I) von seinem β-Isomeren (II) führen C. URAKAMI, H. MURAHASHI und Y. KAKUTANI[1] säulenchromatographisch durch. — *Ausführung.* Man teigt ein Gemisch von 1 Teil Aluminiumoxyd für Chromatographie und 9 Teilen Cellulosepulver mit einer Mischung von Methanol und Ammoniak im Verhältnis 60:5 an, läßt 8 Std stehen, rührt den Ansatz weitere 2 Std kräftig durch und füllt dann soviel in ein Chromatographierrohr von 10 mm Durchmesser und 150 mm Höhe, daß eine Säule von 24—26 mm Höhe entsteht. Nun gibt man 2 mg einer Mischung von I und II, in 5 ml der Methanol-Ammoniakmischung gelöst, auf die Spitze der Kolonne und eluiert unter sorgfältigem Ausschluß von Luft mit dem gleichen Lösungsmittel in Fraktionen von je 100 ml. I erscheint in dem Eluat zwischen 850 und 950 ml Durchlauf, und zwar lassen sich 85% des Einsatzes zurückgewinnen. Nachdem man insgesamt mit 1 l Methanol-Ammoniak eluiert hat, gibt man dem Lösungsmittel einige Tropfen Bromthymolblaulösung zu, läßt diese Mischung die Säule passieren, entnimmt diese dem Rohr und trocknet anschließend das Adsorptionsmittel sorgfältig im Vakuum. Die in einer Höhe von etwa 5 mm vorhandene II-haltige Zone zeigt rein gelbe Farbe, während der Rest der Säule schwach blaugrün gefärbt erscheint. Man extrahiert nun den abgetrennten II-haltigen Abschnitt der Absorptionssäule mit 5 ml schwach alkalihaltigem Wasser von p_H 8 und ermittelt die Konzentration spektrophotometrisch nach bekannten Verfahren. Bei Anwendung der beschriebenen Technik erfolgt weder Hydrolyse noch Wanderung der Phosphatgruppe. Es gelang Verff. nicht, auf analoge Weise größere Mengen von I und II aufzutrennen.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 379—381 (1957). Univ. Osaka (Japan).
K. SÖLLNER

Spezifische Tüpfelnachweise für einige organische Verbindungen beschreiben F. FEIGL, J. R. AMARAL und V. GENTIL[1]. Aus *Harnstoff* entsteht mit Alkalihypochlorit Hydrazin (Hofmannscher Abbau), das mit Salicylaldehyd zu gelbgrün fluorescierendem Salicylaldazin kondensiert. Methyl- und Acetylmethylharnstoff zeigen die gleiche Reaktion. — *Arbeitsweise.* Zu 1 Tropfen der Probelösung setzt man je 1 Tropfen 0,5 n Natriumhypochloritlösung, Salicylaldehydlösung (5 Tropfen in 100 ml Äthanol) und 20%ige Natronlauge, erhitzt 3 min im siedenden Wasserbad

und säuert nach dem Erkalten mit Eisessig an. Zur besseren Erkennung der im UV-Licht fluorescierenden Trübung betrachtet man 1 Tropfen auf Filtrierpapier. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,5 μg Harnstoff. — *o-* und *p-Dinitrobenzol* werden bei verschiedenen p_H-Werten von Phenylhydrazin zu verschiedenfarbigen chinoiden Verbindungen reduziert. — *Arbeitsweise. o-Dinitrobenzol.* 1 Tropfen der alkoholischen Probelösung wird mit je 1 Tropfen 2%iger, wäßriger Phenylhydrazinhydrochloridlösung und 2%iger Natronlauge verrührt. Es entsteht eine Blauviolettfärbung noch für 0,2 μg in 1 Tropfen gesättigter, alkoholischer Lösung von p-Dinitrobenzol. — *p-Dinitrobenzol.* Auf 0,01—0,02 g Magnesiumcarbonat bringt man je 1 Tropfen alkoholische Probelösung und Phenylhydrazinhydrochloridlösung und stellt ohne zu mischen für 2—5 min in einen Trockenschrank von 110—120° C. Ein orangefarbener Rückstand zeigt noch 1 μg in gesättigter, alkoholischer Lösung von o-Dinitrobenzol an. — *Alkylnitrite* können infolge ihrer leichten Verseifbarkeit als salpetrige Säure mit Grießschem Reagens nachgewiesen werden. Ester der Salpetersäure und Nitrate organischer Basen zeigen diese Farbreaktion nicht. — *Arbeitsweise.* 1 Tropfen der Probelösung wird mit 1 Tropfen Reagenslösung (frisch bereitete Mischung gleicher Teile einer 1%igen Lösung von Sulfanilsäure in 30%iger Essigsäure und einer 0,1%igen Lösung von α-Naphthylamin in 30%iger Essigsäure) im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,2 μg Amylnitrit. Der Nachweis ist weniger empfindlich, wenn man die flüchtigen Alkylnitrite an mit der Reagenslösung befeuchtetem Filtrierpapier an der Öffnung des Reagensgläschens reagieren läßt (10 μg Amylnitrit). — *Sulfosalicylsäure* bildet beim Erhitzen mit Alkalinitrat Salpetersäure und salpetrige Säure, die mit N-N'-Diphenylbenzidin[2] nachgewiesen werden. Der Nachweis ermöglicht die Unterscheidung der Sulfosalicylsäure von Salicylsäure. Er ist nicht spezifisch bei Anwesenheit starker bis mittelstarker Carbonsäuren, die ebenfalls auf diese Weise nachgewiesen werden können. — *Arbeitsweise.* In der Hülse des in der Tüpfelanalyse oft verwendeten Gasabsorptionsapparates werden einige cg trockenes, feingepulvertes Kaliumnitrat mit 1 Tropfen der alkoholischen oder ätherischen Probelösung fast zur Trockne gebracht. Der Knopf des Verschlußstückes wird mit einer frisch bereiteten Lösung von 10 mg N-N'-Diphenylbenzidin in 50 ml konz. Schwefelsäure befeuchtet und der geschlossene Apparat 2—3 min in siedendem Wasser auf 100° C erhitzt. Der hängende Tropfen wird bei Anwesenheit von Sulfosalicylsäure blau. Durch Vergleich des Tropfens mit einer Blindprobe auf einer Tüpfelplatte lassen sich noch 3,5 μg Sulfosalicylsäure erfassen. — *Nitrate organischer Basen* kann man nach der Pyrolyse zu Salpeter- und salpetriger Säure nachweisen. Chlorate, Bromate, Jodate, Chromate und Cyanoferrate(III) zeigen die gleiche Reaktion. Die Arbeitsweise ist gleich der bei Sulfosalicylsäure beschriebenen. Jedoch wird die Mischung in der Hülse mit einem Mikroflämmchen zum Verkohlen gebracht; 2,5 μg Kaffeidin-nitrat können noch nachgewiesen werden. Das Verfahren ist an den Nitraten von Pilocarpin, m-Bromchinolin und Guanidin geprüft worden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 726—735. Lab. Prod. Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). — [2] Diese Z. **81**, 439 (1930). MARGOT ZIMMERMANN

Bestimmung von Harnstoff und Methylolharnstoffen. Die bei der Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd entstehenden Methylolharnstoffe (Mono- und Dimethylolharnstoff) und der nicht umgesetzte Harnstoff lassen sich nach N. LANDQVIST[1] in der Reaktionsmasse nach Zusatz eines großen, gemessenen Überschusses einer 1%igen, 10 ml konz. Salzsäure je Liter enthaltenden methanolischen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd quantitativ spektralphotometrisch bestimmen[2], sofern die Anfangskonzentrationen an Harnstoff und an Formaldehyd bekannt sind und die Konzentration des nicht umgesetzten Formaldehyds anderweitig ermittelt

werden kann. Harnstoff und seine Methylolderivate bilden mit p-Dimethylaminobenzaldehyd gefärbte Verbindungen, deren Absorptionsmaxima übereinstimmend bei 427 mμ gefunden werden, die aber sehr verschiedene Molarextinktionen haben. In allen Fällen erreichen die bei 20° C gemessenen Extinktionen nach 20—30 min einen 1—2 Std beständigen Endwert, dessen Höhe von der angewandten Reagenskonzentration abhängt, jedoch unter Standardbedingungen das Beersche Gesetz mindestens bis zu Gehalten von $7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l befolgt. Der große Reagensüberschuß (2 ml Probe + 10 ml Reagens) bewirkt zugleich den Abbruch der Reaktion.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 776–779 (1957). Rydboholms A.B., (Schweden). — [2] Watt, G. W., und J. H. Chrisp: Analyt. Chemistry **25**, 452 (1954); vgl. diese Z. **146**, 125 (1955). H. Hartkamp

Über die Trennung von Sarcosin und Methylamindiessigsäure berichtet D. C. Cullum[1]. Die Trennung erfolgt an einem schwach basischen Anionenaustauscher, der zweibasische Säuren, wie Methylamindiessigsäure zurückhält, hingegen neutral reagierende Aminosäuren, wie Sarcosin hindurch läßt (vgl. auch A. Tiselius, B. Drake und L. Hagdahl[2]). Der Sarcosingehalt des Eluats wird indirekt durch N-Bestimmung nach Kjeldahl ermittelt. — *Arbeitsweise.* Es wird ein Trennrohr von 400 × 18 mm verwendet, das 300 mm hoch mit De-Acidite E beschickt und vor Gebrauch 6 mal mit je 250 ml 1 n Natronlauge, Wasser, 1 n Salzsäure und Wasser gewaschen wird. Die Säurekonzentration soll zuletzt weniger als 0,01 n betragen. Man bringt in einen 250 ml-Kolben 2—2,5 g Sarcosinprobe, fügt 100 ml Wasser und einen Tropfen Phenolphthaleinindicatorlösung hinzu und macht mit 1 n Natronlauge alkalisch. Zur Entfernung von etwa vorhandenem Methylamin kocht man 15 min. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil von 20 ml wird sodann auf die Säule gebracht und mit 20 ml Wasser nachgewaschen. Hierauf schließt man einen Vorratsbehälter mit Wasser an das Trennrohr an und eluiert mit Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min. Zur quantitativen Eluierung von Sarcosin fängt man 120 ml auf. Von einem aliquoten Teil des Eluats bestimmt man sodann den N-Gehalt nach Kjeldahl. Als Aufschlußlösung wird ein Gemisch von 5 g Natriumsulfat, 1 g Kupfersulfat und 15 ml Schwefelsäure verwendet. Der Aufschluß wird noch 5 min nach Beginn der SO_3-Entwicklung fortgesetzt. Um den Austauscher für die nächste Analyse gebrauchsfertig zu machen, schickt man 250 ml n NaCl-Lösung, die 0,02 n Salzsäure enthält, und 250 ml Wasser hindurch.

[1] Analyst **82**, 589—591 (1957). Colgate-Palmolive Ltd., Manchester (England). — [2] Experentia (Basel) **3**, 21 (1947). G. Kainz

Kohlenhydrate. M. G. Lambou[1] hat die *R_f-Werte einiger Polyole, Zucker, Säuren und anderer Verbindungen* in deionisierten Extrakten von rohen und getrockneten Süßkartoffeln unter Verwendung von 1-Propanol-Äthylacetat-Wasser (7:1:2) als beweglicher Phase bestimmt und empfiehlt zur Entwicklung der Chromatogramme das von P. Godin[2] angegebene Reagens. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung einer großen Zahl von Verbindungen konnten auf diese Weise erfolgreich durchgeführt werden. Die R_f-Werte der einzelnen Kohlenhydrate, ihre Farbreaktionen mit dem Godin-Reagens, sowie einige andere Charakteristica können einer ausführlich angelegten Tabelle der Originalarbeit entnommen werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1449—1451 (1957). Dptm. Agric., New Orleans, La. (USA). — [2] Nature (Lond.) **174**, 134 (1954); vgl. diese Z. **146**, 128 (1955).
K. Machner

Zur photometrischen Bestimmung von *Monosaccharidgemischen*, wie auch von *Oligo- und Polysacchariden, die Hexuronsäuren enthalten*, empfehlen J. R. HELBERT und K. D. BROWN[1] die von ihnen bereits früher zur colorimetrischen Bestimmung von Monouronsäuren angegebene Farbreaktion mit Anthron[2]. Monouronsäuren reagieren in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Anthron unter Bildung einer roten Farbverbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 540 mμ. Auch *Oligouronide*, wie z. B. *Di-*, *Tri-* und *Tetragalakturonsäure* geben mit Anthron diese charakteristische Farbverbindung und können in Konzentrationen bis zu 200 μg/6 ml nach dem für die monomere Verbindung angegebenen Verfahren quantitativ bestimmt werden. Ein Gemisch aus *Galakturonsäure*, *Galaktose* und *Rhamnose* läßt sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen ebenfalls quantitativ analysieren, indem nach der Farbentwicklung Extinktionsmessungen bei 540 und 625 mμ vorgenommen werden (ein Gemisch der genannten Kohlenhydrate folgt bei beiden Wellenlängen dem Beerschen Gesetz). Die Berechnung wird dann in üblicher Weise mit Hilfe der Gleichungen für ein dreikomponentiges System durchgeführt. Auch *Natriumheparinat*, ein Polysaccharid, das aus Glucosamin und Glucuronsäure aufgebaut ist, reagiert mit Anthron unter Bildung der roten Farbverbindung und kann bis zu 400 μg/6 ml quantitativ erfaßt werden. — *Ausführung.* Man mischt 4 ml Anthronlösung (0,160 g in 100 ml 27,5 n Schwefelsäure) mit 2 ml der zu untersuchenden Kohlenhydratlösung (in 27,5 n Schwefelsäure), erhitzt kurz im Wasserbad und überführt dann schnell in ein Bad von + 4° C (± 1° C). Nach 20 Std photometriert man bei 23° ± 2° C in der beschriebenen Weise.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1464—1466 (1957). Univ. Milwaukee, Wis. (USA). — [2] HELBERT, J. R., und K. D. BROWN: Analyt. Chemistry **27**, 1791 (1955); **28**, 1098 (1956); vgl. diese Z. **152**, 381 (1956); **155**, 443 (1957). K. MACHNER

Das Verhalten von reduzierenden Zuckern, Zuckersäuren und deren Lactonen an Anionenaustauschern untersucht G. MACHELL[1] in einer Studie über die *Trennung* dieser Verbindungen. Zu beachten ist dabei, daß an stark basischen Austauschern Zersetzungsreaktionen der alkalilabilen reduzierenden Zucker zu beobachten sind und die Lactone teilweise zu den entsprechenden Säuren hydrolysiert werden. Von den verwendeten Harzen erwies sich *De-AciditeFF, Carbonatform (micro-bead, 2% vernetzt)* zur Trennung der Lactone und der reduzierenden Zucker am besten geeignet. An diesem Harz gelingt es, eine gute Sorption der Lactone zu erzielen, wenn man deren Lösung 24 Std mit dem Harz schüttelt und die Menge des Lactons 10—15% der Austauschkapazität des Harzes nicht übersteigt. Bei der Elution mit 100 ml 1 n Ammoniumcarbonatlösung findet man hier chlorfreies Lacton, während bei anderen Austauschern Chlor aus dem Harz ausgewaschen wird und als Silbersalz gefällt werden muß. — Schüttelt man 1 g Zucker *(Glucose, Fructose oder Xylose)* 24 Std mit 5 g Harz und eluiert nachher wie beschrieben, erhält man den ursprünglichen, chromatographisch reinen Zucker. — *Trennung von Glucose und α-D-Glucoisosaccharinolacton.* Man löst z. B. 2 g Glucose und 3,15 mÄqu. des Lactons mit 79% Lacton in 100 ml Wasser und schüttelt 24 Std bei Zimmertemperatur mit 10 g des Harzes. Man spült in eine Säule, wäscht mit Wasser und engt das Eluat unter vermindertem Druck von 1 l auf 250 ml ein. Man findet in dieser Flüssigkeit nur Glucose. Das Lacton wird zu über 99% festgehalten. Man eluiert es mit 200 ml 1 n Ammoniumcarbonatlösung im Laufe von 2 Std. Eine zweite Elution mit der gleichen Menge $(NH_4)_2CO_3$-Lösung liefert nur 0,02 mÄqu. der Säure.

[1] J. chem. Soc. (London) **1957**, 3389—3393; Heald Green Labs Wythenshave, Manchester (England). HANNA RITZEL

Für die papierchromatographische Trennung der Zucker L(+)-Rhamnose (I), D(—)-Ribose (II), D(+)-Lyxose (III), D(+)-Xylose (IV), L(+)-Arabinose (V), Glucose (VI), D(+)-Galaktose (VII), D(+)-Cellobiose (VIII), D(+)-Melibiose (IX) und D(+)-Galakturonsäure (X) empfiehlt J. Henze[1] als Fließmittel die organische Phase des Systems Butanol-Äthanol-Wasser (45:5:50). Man verwendet ein Rundfilter aus Schl.& Sch. Nr. 2043 b-Papier, dessen Durchmesser 1,5 cm größer ist als der der Chromatographierkammer. Man befestigt das Filter zwischen zwei dünnwandigen Glasgefäßen gleichen Durchmessers, indem man den überstehenden Rand der Papierscheibe umfalzt und festklebt. Im Mittelpunkt trägt diese einen Docht aus dem gleichen Material, der zum Aufsaugen der mobilen Phase und gleichzeitig zum Stützen der Papierscheibe dient. Da das Fließmittel durch den Rand des Papieres ins Freie tritt und somit rasch verdunstet, werden bei einer Laufzeit von etwa 65 Std hohe R_f-Werte erhalten, und zwar ergeben sich, wenn man die Laufstrecke von I als Bezugssubstanz = 1 setzt, folgende Relationen: II: 0,83, III: 0,75, IV: 0,72, V: 0,64, VI: 0,51, VII: 0,46, VIII: 0,25, IX: 0,20, X: 0,14. V, Mannose (M) und Fructose (F) lassen sich nach diesem Verfahren jedoch nicht trennen, die Zucker können aber durch ihre verschiedenen Farbreaktionen bei der Einwirkung von Sprühreagentien unterschieden werden. Mit Anilinphthalat bildet V einen roten, im UV-Licht rot fluorescierenden Flecken, M erscheint braun mit gelber Fluorescenz, während F nicht reagiert. Dagegen zeigt bei der Behandlung mit Phloroglucinlösung M keine Reaktion, wogegen V eine grünblaue Färbung mit gleicher, aber schwacher Fluorescenz, F einen orangebraunen Flecken ergibt.

[1] Naturwissenschaften **44**, 442—443 (1957). Univ. Bonn. K. Söllner

Zur Trennung von Lactose und Monosen aus Lactosehydrolysaten entwickelt H. R. Roberts[1] eine Methode *der horizontalen Papierchromatographie.* Hierbei liegt das Papier waagerecht auf mehreren Glasstäben in einem Stahlkasten und taucht mit einem Ende in einen röhrenförmigen (horizontal liegenden) Behälter, der das Lösungsmittel [Butanol—Pyridin—Wasser (9:5:8)] enthält. Auf den Boden des Kastens gibt man ebenfalls einen Teil des Lösungsmittels und bedeckt ihn mit einer gut schließenden Glasplatte, so daß der Innenraum mit Lösungsdämpfen gesättigt wird. Die genauen Maße der Anordnung sind aus einer beigefügten Zeichnung zu entnehmen. Es wird bei 60° C 1 Std chromatographiert, dann wird das Papier in demselben Ofen 5 min bei 60° C getrocknet. Im ganzen wird so zur Bestimmung der Monosen (Galaktose + Glucose) zweimal, zur Bestimmung der Lactose viermal entwickelt. Statt 18—20 Std mit absteigender Chromatographie erhält man bereits nach 4 Std eine gute Abtrennung der Lactose. Die Sichtbarmachung der Flecken geschieht durch Eintauchen des Papiers in ein Gemisch aus 3 Teilen 0,14%iger Benzidinlösung in Butanol und 1 Teil 50%iger wäßriger Citronensäurelösung. Dann wird das Papier 10 min bei 105° C getrocknet. Die Dichte der Farbflecke wird spektrophotometrisch ausgewertet, so daß mit Hilfe von Vergleichsflecken bekannten Gehaltes quantitative Bestimmungen möglich sind. In Versuchen mit Galaktose und Glucose sowie mit Lactosehydrolysaten wird die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. Die Fehlergrenze liegt unter 5%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1443—1447 (1957). Nat. Dairy Prod. Corp., Oakdale, Long Island, N. Y. (USA). B. Rossmann

Die quantitative Bestimmung von Anthracen führen T. Takeuchi und M. Furusawa[1] auf Grund der Dienreaktion mit Maleinsäureanhydrid nach einer vereinfachten Methode durch. — *Arbeitsweise.* 0,5 g der Probe und 0,5 g Maleinsäureanhydrid werden in 10 ml Xylol gelöst und 30 min unter Rückfluß (Kühlrohr) erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 5 ml Tetrachlorkohlenstoff und

80 ml dest. Wasser zu, schüttelt kräftig, läßt die Lösung eine Weile stehen und titriert nach der Trennung in zwei Schichten mit 0,25 n Natronlauge unter Verwendung eines Gemisches aus Kresolrot und Thymolblau als Indicator. Kurz vor dem Titrationsendpunkt wird noch einmal kräftig geschüttelt. Zur Bestimmung des Blindwertes löst man 0,5 g Maleinsäureanhydrid in 100 ml Wasser und titriert mit der 0,25 n Natronlauge bis zum Farbumschlag des Indicators. Die Analysendauer beträgt etwa 1 Std. Der maximale Fehler der Methode ist mit ± 0,3% angegeben. Carbazol und Phenanthren stören die Bestimmung nicht.

[1] Jap. Analyst **6**, 621—625 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Yamanashi (Japan). K. Machner

Zur quantitativen Bestimmung eines Gemisches aus 2-, 3- und 4-Nitro-1-chlorbenzol empfehlen N. Ōi und K. Miyazaki[1] die Auswertung der infraroten Absorptionsspektren dieser Verbindungen. Die charakteristischen Absorptionsmaxima sind mit 12,94 μ für die Ortho-, mit 9,14 μ für die Para- und mit 12,56 μ für die Metaverbindung angegeben. Eine statistische Auswertung der Resultate nach der Methode von W. J. Youden[2] hat einen durchschnittlichen Fehler von 0,63%, 0,60% bzw. 0,33% für o-, p- bzw. m-Nitrochlorbenzol ergeben. — In einer weiteren Mitteilung berichten N. Ōi und K. Miyazaki[3] über die *Analyse eines Gemisches von 2,4-, 2,6- und 3,4-Dinitro-1-chlorbenzol* nach dem gleichen Prinzip. Der durchschnittliche Fehler beträgt hier 0,56%, 1,68% bzw. 0,51%.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 1027—1029 (1957) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Sumitomo Chemical Co., Osaka (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **19**, 946 (1947). — [3] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 1030 (1957). K. Machner

Eine Methode zur argentometrischen Bestimmung von Epoxyden wurde von G. A. Stenmark[1] ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß das in Dioxan gelöste Epoxyd mit überschüssiger Salzsäure zu Chlorhydrin umgesetzt und der Rest an unverbrauchter Salzsäure argentometrisch nach Volhard zurückgemessen wird. Die Differenz an Chlorid vor und nach der Bestimmung ergibt den Epoxydgehalt der Probe. Gleichzeitig anwesende hydrolysierbare Ester sowie Amine, die bei der acidimetrischen Bestimmung der Epoxyde (vgl. G. King[2]) stören, sind argentometrisch ohne Belang. Hingegen stören Stoffe, die Salzsäure anlagern, wie z. B. Acrolein und Mesityloxyd. — *Arbeitsweise.* 0,004 Äquivalente Epoxyd werden in einem 500 ml Kolben mit 25 ml 2 n HCl in Dioxan versetzt. (Das Reagens wird aus 8 ml konz. Salzsäure und 500 ml Dioxan hergestellt. Zur Hintanhaltung der Oxydation werden je 100 ml Dioxan 0,1 g 2,4-Di-tert.-butyl-6-methylphenol hinzugefügt.) Man läßt das Reaktionsgemisch 15 min stehen und setzt dann 50 ml Wasser, 5 ml 30%ige Salpetersäure, 3 ml Eisen(III)-nitratlösung [78 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ + 250 ml Wasser + 50 ml 30%ige Salpetersäure] und 0,5 ml 0,05 n Ammoniumrhodanidlösung hinzu. Dann setzt man von 0,1 n Silbernitratlösung 2—5 ml mehr zu, als zum Verschwinden der Rotfärbung notwendig ist, fügt 10 ml Nitrobenzol zu, schüttelt 15 sec und titriert mit 0,05 n Rhodanidlösung zurück. In gleicher Weise wird der Blindwert der Reagentien festgestellt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1367—1369 (1957). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). — [2] Nature **164**, 706 (1949); vgl. diese Z. **154**, 215 (1957). G. Kainz

Zur jodometrischen Bestimmung von Gallussäure stellt E. O. Turgel[1] fest, daß die Reaktion nicht stöchiometrisch verläuft; die Resultate sind aber reproduzierbar. Der durchschnittliche Fehler beträgt relativ 0,56%, oder absolut ± 0,01 g/Liter. — *Ausführung.* Die zu analysierende Lösung soll nicht mehr als 3,1 g Gallussäure (wasserfrei) im Liter enthalten. Zu 10 ml dieser Lösung gibt man 20 ml 0,1 n Jodlösung

und danach tropfenweise 3 ml 1 n Natronlauge und hält darauf den Kolben unter Verschluß. Die Lösung wird vermutlich infolge Bildung von Ellagsäure nicht ganz farblos. Man läßt mindestens 3 Std stehen, säuert mit etwa 5 ml Salzsäure (1:4) an und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung wie üblich. Bis zu 5% KJ oder Na_2SO_4 sowie 1 n Konzentrationen von Natriumbenzoat und bis zu 0,5—1 g Natriumacetat in 10 ml Lösung stören nicht. Dagegen machen selbst geringe Mengen Aceton oder Natriumsalicylat die Resultate unmöglich. Allgemein stören solche Stoffe nicht, die in alkalischer Lösung nicht mit Jod reagieren.

[1] Ž. prikl. Chim. **30**, 819—821 (1957) [Russisch]. O. Pollak v. Emhofen

---

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur. Hans Vogel, *Chemie und Technik der Vitamine.* 3. Auflage, bearbeitet von H. Knobloch. Zweiter Band: *Die wasserlöslichen Vitamine.* I. Teil, 3. Lieferung. VII, S. 321—503 mit 2 Abbildungen und 35 Tabellen. — II. Teil, 1. Lieferung. 160 Seiten mit 3 Abbildungen und 21 Tabellen. 2. Lieferung, S. 161—320 mit 2 Abbildungen und 26 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1955—1957. Preise: I. Teil, 3. Lfg. 30,— DM; II. Teil, 1. Lfg 27,60 DM, 2. Lfg. 28,80 DM.

Mit der 3. Lieferung schließt der 1. Teil des 2. Bandes des großen Vitaminwerkes ab. Die Lieferung enthält den Rest des Abschnittes über Vitamin B_{12}, dann werden p-Aminobenzoesäure und die Folsäuregruppe sowie die Pteroylglutaminsäure behandelt. Die Lieferung enthält auch das Sachregister für Bd. 2/I sowie die zugehörige Bandtitelei. Die ersten beiden Lieferungen des II. Teiles des 2. Bandes umfassen Biotin, Nicotinsäureamid und Pyridoxin-Vitamin B_6. Die Anordnung des Stoffes ist in allen Teilen die gleiche wie in den früheren Lieferungen[1]. Es kann auch hier auf die für den analytischen Chemiker interessante, sorgfältige Beschreibung der Nachweis- und Bestimmungsmethoden der einzelnen Vitamine besonders aufmerksam gemacht werden. Im übrigen sei auf das früher[1] Gesagte verwiesen.

[1] Vgl. diese Z. **145**, 110 (1955) A. Kurtenacker

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in Lebens- und Arzneimitteln beschreiben J. Richter und L. Kny[1] eine photometrische Methode, die auf der Entfärbung von Malachitgrün durch schweflige Säure in neutraler Lösung beruht und deren Ergebnisse den nach der amtlichen Prüfungsmethode erhaltenen Werten entsprechen. 0.04 g SO_3 in 100 g Probe können noch mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% erfaßt werden. — *Ausführung.* 20 g Untersuchungsmaterial *(Wein, Marmelade, Fruchtsaft)* werden, soweit sie gefärbt sind, nach Zusatz von 30 ml Wasser und 10 ml 25%iger Phosphorsäure sofort einer Wasserdampfdestillation unterworfen (wenig gefärbte Weine können ohne Destillation verwendet werden). 50 ml Destillat werden in 20 ml 0,1 n Kalilauge aufgefangen und gegebenenfalls verdünnt. 2,5 ml Destillat werden mit 2,5 ml Pufferlösung für p_H 7 (61,2 ml einer Lösung von 11,88 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\ H_2O$ in 1000 ml Wasser + 38,8 ml einer Lösung von 9,78 g KH_2PO_4 in 1000 ml Wasser) und 5 Tropfen einer 1%igen, frischbereiteten alkoholischen Phenylhydrazinhydrochloridlösung gemischt (bei Hackfleisch unterbleibt der letzte Zusatz). Nach Zugabe von 5 ml Malachitgrünlösung (20 ml der 0,005%igen wäßrigen Malachitgrün-Stammlösung auf 100 ml verdünnt; diese Lösung wird bei 1 cm Schichtdicke und Filter S 61 auf den Extinktionswert 1,2 eingestellt) läßt man 15 min stehen und photometriert bei 2 cm Schichtdicke und Filter S 61 gegen Wasser.

Die Auswertung der gefundenen Extinktion geschieht mit Hilfe einer (nicht linearen) Eichkurve, die für den Konzentrationsbereich 0—0,4 mg SO_3/100 ml aufgestellt wird.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **106**, 338—340 (1957). Inst. Arzneimittelprüf. Berlin. HANNA RITZEL

Beim Vergleich verschiedener jodometrischer Verfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl (POZ = Milliäquivalente aktiver Sauerstoff/1000 g Fett) kommt H. SCHMIDT[1] zu dem Ergebnis, daß bestimmte Vereinfachungen und Verbesserungen die Methode von B. D. SULLY[2] recht zuverlässig und brauchbar gestalten können. Vor allem für die anzuwendende Apparatur werden Vereinfachungsvorschläge gemacht. — *Arbeitsweise.* In einem 100 ml-Rundkolben mit durch Normalschliff verbundenem, 25 cm langem Rückflußrohr von etwa 22 mm innerer Weite, das am oberen Ende durch einen lose aufsitzenden Einhängekühler verschlossen ist, läßt man 10 ml Essigsäure und 10 ml Chloroform mittels Sparflamme 2 min lang sieden (Entlüftung). Darauf gibt man eine Lösung von 1,00 g Kaliumjodid in 1,3 ml Wasser durch das Rohr ohne Unterbrechung des Siedens langsam hinzu, bringt nach weiteren 2 min ebenso 1 g Fett ein und läßt noch 3—4 min sieden. Sodann gibt man zur schnellen Abkühlung 50 ml Wasser durch das Rohr in den Rundkolben, kühlt diesen unter der Wasserleitung auf Zimmertemperatur ab und titriert nach Zusatz von 1 ml Stärkelösung mit Natriumthiosulfatlösung ($\leq$0,1 n, je nach erwarteter POZ). Höchste Analysenreinheit der angewandten Reagentien ist geboten. Sie sind nur zu verwenden, wenn die Blindprobe farblos bleibt. Für die Bestimmung der POZ in Fetten, die erst aus Lebensmitteln isoliert werden müssen, ist eine möglichst kurze Einwirkung von Luft und höherer Temperatur während der Extraktion des Fettes anzustreben. Chloroform wird als Lösungsmittel empfohlen, weil die Chloroform-Fett-Lösung ohne Verdampfen des Lösungsmittels verwendet werden kann. Eine schonende Fettextraktion im Soxhlet mit Diäthyläther wird jedoch auch in Erwägung gezogen.

[1] Fette u. Seifen **59**, 837—840 (1957). Bundesforschanst. Lebensmittelfrischh., Karlsruhe. — [2] Analyst **79**, 86 (1954); vgl. diese Z. **144**, 433 (1955). HANNA RITZEL

Über die Bestimmung von Seifen in raffinierten Pflanzenölen berichten H. GOFF, jr. und F. E. BLACHLY[1]. Sie setzen sich mit verschiedenen Vorschlägen aus der Literatur sowie einigen in der Pflanzenölindustrie gebräuchlichen Methoden auseinander, die zum größten Teil auf einer Extraktion der basischen Anteile der Seife durch Salzsäure und einer darauffolgenden Bestimmung des Natriums bzw. des Natriumchlorids beruhen. Außer der Salzsäure werden verschiedene andere Lösungsmittel bei der Extraktion angewandt, u. a. heißes dest. Wasser, heißer Alkohol, sowie Gemische aus beiden, eine Mischung von Äthyläther und Äthylalkohol, Aceton und Wasser usw. Die überschüssige Salzsäure wird abgedampft, der Rückstand in einigen Fällen verascht. Das Natriumchlorid wird entweder mit Silbernitrat unter Zusatz von Kaliumchromat titriert (in einem Fall auch colorimetriert), oder das Natrium wird als Natriummagnesiumuranylacetat bestimmt. Die Auszüge ohne Salzsäurezusatz werden mit 0,01 n Salzsäure oder 0,1 n Schwefelsäure gegen Bromphenolblau auf einen grünen Endpunkt titriert bzw. einer potentiometrischen Titration unterworfen. Zum Schluß gehen die Verff. ein auf Verfahren, die die Leitfähigkeit von Ölauszügen auswerten. Eine neuere Methode wird einer kritischen Nachprüfung unterzogen. Sie erfordert eine Apparatur, bestehend aus einem Tetraäthylbleiextraktor, einer Wheatstoneschen Brücke und einer Meßzelle. Das zur Extraktion benutzte Wasser sollte einen Mindestwiderstand von 40,000 Ohm bei 30° C aufweisen. 50 ml dieses Wassers, dann 100 g der

Probe, darauf wieder 50 ml des gleichen Wassers werden nacheinander in den Tetraäthylbleiextraktor eingeführt, am Rückflußkühler für 4 min erhitzt und 2 min zur Trennung der wäßrigen und öligen Phase stehen gelassen. Von 80 ml des Wasserextraktes wird nach Abkühlung auf 30° C mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke der Widerstand gemessen. An Hand von Standardkurven ist der dem Widerstand entsprechende Gehalt an Seife abzulesen. Die Verff. stellen fest, daß die Methode ein einfaches, schnelles Mittel zur Seifenbestimmung in pflanzlichen Ölen darstellt, weisen aber darauf hin, daß die Variabeln einen großen Einfluß auf die Ergebnisse haben: 1. Die Extraktionszeit von 4 min darf nicht überschritten werden, da sonst viel zu hohe Werte erhalten werden. 2. Die zum Kochen des Ölwassergemisches am Rückflußkühler angewandte Hitze muß gleichmäßig, darf vor allem nicht zu schwach sein, da die Werte sonst zu niedrig ausfallen. 3. Das Verhältnis 1:1 des Ölwassergemisches darf nicht verändert werden. 4. Die Temperatur von 30° C bei der Messung des Widerstandes muß genau eingehalten werden. Wegen der Schwierigkeiten und der Wichtigkeit der Seifenbestimmung in raffinierten Pflanzenölen halten die Verff. die Festlegung einer offiziellen Methode für dringend erforderlich.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 320—323 (1957). The Sharples Corporation, Philadelphia, Penn. (USA). HANNA RITZEL

Formamid als Extraktionsmittel für Lactose und Maltose in Nahrungsmitteln zum Zwecke der Bestimmung ihres Wassergehaltes nach der Karl-Fischer-Methode empfiehlt E. A. McCOMB[1]. Die genannten Zucker sind in Formamid im Gegensatz zu dem üblicherweise als Lösungsmittel verwendeten Methanol gut löslich, so daß sie bei der Extraktion von *Trockenmilch* und anderen Nahrungsmitteln restlos erfaßt werden. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte an Kristall- und Absorptionswasser stimmen gut mit den durch Trocknung erhaltenen Werten überein (Tabelle mit Vergleichswerten im Original).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1375 (1957). West. Region. Res. Lab., Albany, Calif. (USA). K. SÖLLNER

Zur colorimetrischen Bestimmung von Vanillin benutzen N. S. KAPUR, K. M. NARAYANAN, G. S. BAINS und D. S. BHATIA[1] dessen Fähigkeit, mit Thiobarbitursäure (TBS) unter Bildung eines gelbgefärbten Komplexes zu reagieren. Man versetzt 2 ml einer 0,025 m TBS-Lösung in m Phosphorsäure mit einigen Millilitern der zu analysierenden Vanillinlösung, deren Konzentration zwischen 5 und 220 μg/ml betragen kann, füllt zu 10 ml auf und bestimmt im Beckman DU-Spektrophotometer die Lichtabsorption bei 432—434 mμ. Die Extinktion des Farbkomplexes wird durch Erhöhung des Phosphorsäuregehaltes der Testlösung beträchtlich gesteigert und erreicht bei Verwendung von 3 m Phosphorsäure etwa den doppelten Betrag wie beim Einsatz von m Phosphorsäure (Diagramme und Tabelle im Original).

[1] Chem. and Ind. **1957**, 1272—1273. Central Food Techn. Res. Inst., Mysore (Indien). K. SÖLLNER

Antioxydantien. *Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Antioxydantien 2-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol (BHA), 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT), n-Propylgallat (PG) und 4,4'-(2,3-dimethyltetramethylen-)dibrenzcatechin (NDGA)* gelingt nach einem von L. C. MITCHELL[1] beschriebenen zweidimensionalen Verfahren. Das zu untersuchende Substanzgemisch wird in jeweils einer Ecke von 4 Papierbogen (Whatman Nr. 1, 20×20 cm) in genügendem Abstand von der Papierkante aufgebracht, auf eine benachbarte Ecke bringt man jeweils eine Vergleichssubstanz; dann besprüht man mit einer Lösung von 10 ml raffiniertem

Sojabohnenöl in 100 ml Diäthyläther, die als stationäre Phase dient, und entwickelt zunächst mit Methanol-Wasser (20 ml Wasser mit Methanol zu 100 ml auffüllen). Nach Trocknung entwickelt man in der zweiten Dimension mit Wasser. Anschließend werden die Chromatogramme wieder getrocknet, mit einer 0,5%igen Phosphormolybdänsäurelösung (1 g Phosphormolybdänsäure in 95%igem Äthanol lösen und mit Äthanol auf 200 ml verdünnen) besprüht und danach mit Ammoniak geräuchert. Dabei werden folgende mittleren R_f-Werte gemessen: 1. Dimension: BHT 0,11; BHA 0,62; NDGA 0,79; PG 0,79. — 2. Dimension: BHT 0,00; BHA 0,00; NDGA 0,06; PG 0,38. Bei eindimensionalem Arbeiten werden durchweg etwas kleinere Werte gefunden. Die Erfassungsgrenzen liegen bei 1—20 μg. — Ausreichende Trennungen können bei eindimensionalem Arbeiten durch unterbrochene Entwicklung erzielt werden: Man entwickelt zunächst mit Methanol-Wasser bis zu $^2/_3$ der normalen Steighöhe und nach Trocknung an der Luft mit Wasser bis zur Normalhöhe. Brauchbare eindimensionale Trennungen ergibt auch eine mobile Phase mit 60% Wasser in Methanol.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 909—915 (1957). Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). H. Hartkamp

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Chlortetracyclin (I) in Nahrungsmittelzusätzen, Tierarzneimitteln und Futterkonservierungsmitteln entwickeln F. S. Chiccarelli, M. H. Woolford jr. und R. W. Trombitas[1]. I geht durch Erhitzen mit Salzsäure in gefärbtes Anhydro-I über. Durch Erhitzen bei p_H 7,5 bildet es dagegen farbloses Iso-I, das durch nachträgliche Säureeinwirkung nicht mehr verändert wird. — *Ausführung.* Man reibt die Analysenprobe mit einer kleinen Menge Wasser an, überführt sie in einen Meßkolben und fügt Wasser bis zu $^2/_3$ des gewünschten Volumens zu. Dann gibt man die für das entsprechende Produkt notwendige Menge 5 n Salzsäure (Tabelle im Original) zu, schüttelt 3 min lang und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Von dem durch Whatman-Papier Nr. 42 hergestellten Filtrat, dessen erste 10 ml verworfen werden, pipettiert man 2mal 10 ml in je einen 50 ml-Meßkolben. Kolben 1 (Probe) versetzt man der Reihe nach mit 12 ml 5 n Salzsäure, 15 ml Puffer von p_H 7,5 (man löst 178 g wasserfreies K_2HPO_4 und 23 g wasserfreies KH_2PO_4 mit Wasser zu 1 l und filtriert), 2 ml frisch bereiteter 10%iger Natriumhydrogensulfitlösung und 3 ml 5 n Natronlauge, mischt und erhitzt unter öfterem Umschwenken genau 7 min lang im siedenden Wasserbad. Zu Kolben 2 (Blindversuch) gibt man 15 ml Puffer (p_H 7,5), 2 ml Hydrogensulfitlösung und 3 ml 5 n Natronlauge, erhitzt unter Umschwenken 5 min lang im siedenden Wasserbad, fügt dann 12 ml 5 n Salzsäure zu und erhitzt weitere 2 min lang. Nach dem Abkühlen füllt man beide Kolben bis zur Marke auf und bestimmt in einem Spektrophotometer die Lichtabsorption (A) beider Ansätze bei 445 mμ gegenüber Wasser. Berechnung: Gehalt an I in g/lb = $1/131{,}0 \cdot (A_{\text{Probe}} - A_{\text{blind}}) \cdot 0{,}01 \cdot 50 \cdot 0{,}1 \cdot$ Anfangsvolumen $\cdot$ 453,6/Einwaage in Gramm.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 922—926 (1957). Lederle Labs. Div., Pearl River, N. J. (USA). K. Söllner

Vitamine. *Zur Bestimmung von Vitamin D* geben F. J. Mulder, J. R. Roborgh, T. J. de Man, K. J. Keuning und K. H. Hanewald[1] eine chemische Methode an, die sich für die Routineuntersuchung eignen soll. Das Verfahren beruht auf der Farbreaktion mit $SbCl_3$. Tachysterin entfernt man durch Addition mit Maleinsäureanhydrid, andere störende Sterine durch Fällung mit Digitonin, ungesättigte Fettsäuren durch Verseifung. Die mit dieser Methode in verschiedenen Präparaten erhaltenen Ergebnisse wurden mit den im Tierversuch (kurativer Rattentest und prophylaktischer Kükentest) erhaltenen verglichen, wobei in den meisten Fällen eine gute

Übereinstimmung erzielt wurde. Für die Bestimmung sind mindestens 200000 iE erforderlich. Die ausführliche Arbeitsvorschrift unter Berücksichtigung aller Störmöglichkeiten möge man dem Original entnehmen.

[1] Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 733—746 (1957). N.V. Philips Roxane, Weesp (Niederlande). L. Acker

Für die Bestimmung von Panthenol und Pantothenaten in Multivitaminpräparaten haben M. Schmall und E. G. Wollish[1] zwei Methoden ausgearbeitet, die auf der photometrischen Auswertung der Farbreaktionen des nach alkalischer Hydrolyse erhaltenen β-Alanols und β-Alanins mit 1,2-Napthhochinon-4-sulfonat oder mit Ninhydrin beruhen. Dabei stören folgende in derartigen Präparaten vorkommende Substanzen: Riboflavin, Riboflavin-5′-phosphat, Niacinamid, alle Aminosäuren, Leberextrakte und einige Schwermetalle (Fe, Cu, Sn, Zn, Mn, Co, Mo), während Zucker, Vitamin C und die Emulgatoren Tweens und Spans keinen Einfluß haben. Die angegebenen Substanzen lassen sich mit Ausnahme von Riboflavin, Riboflavinphosphat und Molybdat durch Kationenaustauscher (Dowex 50-X 4), Riboflavin durch zusätzliche Verwendung des Adsorbenses Florisil und Riboflavinphosphat und Molybdat durch Anionenaustauscher trennen. Der Anionenaustauscher kann allerdings nicht verwendet werden, wenn Pantothensäure und Pantothenate vorliegen. Die Verff. geben auf Grund ihrer Erfahrungen der Ninhydrinmethode den Vorzug, die bei guter Reproduzierbarkeit noch 1 mg zu erfassen erlaubt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1509—1513 (1957). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J. (USA). L. Acker

Ein mikroanalytisches Schnellverfahren zur Kontrolle der „Vikasol"-Produktion wird von R. P. Gvircman[1] empfohlen. Das Vitamin K-Präparat „Vikasol" ($C_{11}H_8O_2 \cdot NaHSO_3$) ist eine Hydrogensulfitverbindung des 2-Methyl-1,4-naphthochinons. Verf. schlägt vor, sich nicht mit der Bestimmung des Na-Gehaltes zu begnügen, sondern die Schnellverbrennung im leeren Verbrennungsrohr nach M. O. Koršun[2] vorzunehmen, wodurch in einer Probe gleichzeitig Na, S, C und H erfaßt werden. Die Verbrennung im verlängerten (80 mm, ⌀ 5—6 mm) Quarzbecher (an Stelle des Platinschiffchens) mit einem Gasbrenner dauert 30—40 min. C und H werden wie üblich absorbiert, Na bleibt als Sulfat zurück, die andere Hälfte des S bildet mit metallischem Ag im Quarzapparat Ag_2SO_4. Man bestimmt auf diese Weise den Bisulfitüberschuß sowie die Wassermenge (2 oder 3 mol. H_2O) im Vikasol.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 426—427 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Ukrain. Inst. für experimentelle Endokrinologie, Charkov. — [2] Vgl. u. a. diese Z. **138**, 60 (1953); **147**, 150, 153 (1955). A. v. Wilpert

Über die Chromatographie von Flavonen an Polyamid berichten L. Hörhammer, H. Wagner und W. Leeb[1]. Perlonpulver zeigt bei der Auftrennung und Isolierung von Flavonen gegenüber anderen Adsorptionsmitteln erhebliche Vorteile. So gelingt unter Verwendung von Methanol als Elutionsmittel eine quantitative Trennung von Flavonglykosiden und ihren Agkylonen (z. B. *Quercitrin*, *Hyperosid* und *Rutin von Quercetin*). Dabei verhalten sich die verschiedenen Glykoside auf der Säule ziemlich gleich. Mono- und Diglykoside besitzen ungefähr die gleiche Laufgeschwindigkeit und können mit Methanol leicht von den Aglykonen getrennt werden. Ebenso elegant können mit Hilfe von Perlon Aglykone ohne Ätherausschüttelung direkt aus Hydrolyseflüssigkeiten gewonnen werden. Man gibt die saure Lösung

auf die Säule, wäscht mit Wasser neutral und eluiert anschließend das Aglykon mit Methanol. Perlon kann auch im Flavon-Isolierungsgang, namentlich zur quantitativen Abtrennung von Gerbstoffen eingesetzt werden. Der wäßrige, vom Chlorophyll befreite Drogenextrakt wird über eine Säule entsprechender Größe gegeben, man wäscht mit Wasser klar und eluiert mit Methanol. Die flavonhaltigen Eluate sind frei von Gerbstoffen und können nach einem anderen Verfahren weiter aufgetrennt werden. Die hierbei anfallenden Flavonkonzentrate werden, notfalls erneut über Perlon gereinigt. Oftmals erfolgt die Kristallisation direkt aus den eingeengten Perlon-Methanoleluaten.

[1] Naturwissenschaften **44**, 513 (1957). Univ. München. K. Machner

Über die Isolierung und Identifizierung eines Flavondipentosides (eines Kämpferol-3-rhamno-4′-arabinosides von der Bruttoformel $C_{26}H_{28}O_{14}$) aus den Blättern von Prunus spinosa berichten L. Hörhammer, L. Endres, H. Wagner und F. Richthammer[1]. Die Droge wird mit Methanol erschöpfend extrahiert. Nachdem dann die gallertbildenden Pektine und andere Ballaststoffe durch ein besonderes Emulgierverfahren entfernt worden sind, wird der wäßrige Extrakt zunächst mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem wäßrigen Rückstand fällt das Glykosid kristallin aus. Weitere Mengen des gleichen Glykosides können durch eine nachfolgende Essigester- und Essigester-Methanolextraktion gewonnen werden. Das Glykosid kristallisiert aus Methanol in schönen, langen, weiß-gelblichen Prismen (Fp 216 bis 217° C). Das aglykonische Spaltprodukt (Kämpferol) wird als Tetraacetat durch den Mischschmelzpunkt mit authentischem Tetraacetylkämpferol identifiziert. Der Zuckeranteil erweist sich beim papierchromatographischen Vergleich mit authentischen Zuckern als ein Gemisch von L-Rhamnose und L-Arabinose. Seine Identifizierung erfolgt durch Überführung in die Osazone und anschließende Trennung auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit in heißem Wasser. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Isolierung und der Identifizierung kann auf die ausführlichen Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, 342—348 (1957). Univ. München. K. Machner

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Ultramikrobestimmung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden in der Luft* beschreiben M. B. Jacobs, M. M. Braverman und S. Hochheiser[1]. Die zu untersuchende Luft wird durch alkalische Cadmiumhydroxydlösung geleitet, die sich bei verschiedenen Versuchen als das günstigste Absorptionsmittel erwiesen hat. Der gebundene Schwefelwasserstoff wird zu Methylenblau umgesetzt, das colorimetrisch oder spektralphotometrisch bestimmt wird. — *Ausführung.* Man gibt 50 ml der Absorptionslösung (4,3 g $CdSO_4 \cdot 8\ H_2O$ werden in Wasser gelöst, mit 0,3 g NaOH versetzt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt), die vor Verwendung gut durchzuschütteln ist, in ein Absorptionsgefäß und saugt 30 min Luft (etwa 30 l/min) durch. Dann werden 0,6 ml der Reagenslösung (siehe unten) und 1 Tropfen einer Lösung von 100 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 100 ml Wasser unter ständigem Schütteln zugesetzt, das Gemisch wird im 50 ml-Kolben aufgefüllt. Nach 30 min mißt man bei 670 mμ gegen eine Blindlösung und entnimmt den H_2S-Gehalt der Eichkurve. Nach dieser Arbeitsweise kann man 1—20 μg H_2S in 1 m^3 Luft bestimmen. Bei höheren H_2S-Gehalten wendet man 10 ml Absorptionslösung an und leitet nur etwa 500 l Luft hindurch. — *Reagenslösung.* 50 ml konz.

Schwefelsäure werden mit 30 ml Wasser verdünnt, abgekühlt und mit 12 g N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin versetzt. Nach vollständiger Lösung werden 25 ml mit Schwefelsäure (1:1) auf 1000 ml aufgefüllt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1349—1351 (1957). Dep. Air Pollution Control, New York (USA). H. Zimmer

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Äthylenoxyd in der Atmosphäre beschreibt J. C. Gage[1]. Äthylenoxyd wird an Silicagel adsorbiert und mit Perjodsäure zu Formaldehyd oxydiert, der mit Acetylaceton eine colorimetrierbare Gelbfärbung ergibt. — *Ausführung.* Das Adsorptionsgefäß besteht aus einem Glasrohr von 180 mm Länge und 6 mm lichter Weite, das mit 2 g Silicagel gefüllt ist. Das Gefäß ist mit einem Wasseraspirator oder einer ähnlichen, geeigneten Apparatur verbunden. Die zu untersuchende Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l/min durch das Adsorptionsgefäß gesaugt. Die Luftprobe ist so zu bemessen, daß der Äthylenoxydgehalt 40 μg nicht übersteigt. Nach der Adsorption wird das Silicagel mit 10 ml Wasser in ein verschließbares Gefäß übergeführt und nach Zusatz von 1 ml 0,2 m Perjodsäurelösung 40 min im kochenden Wasserbad erhitzt. Man setzt 2 ml 0,5 m Na-Arsenitlösung und 2 ml Acetylacetonreagens hinzu und erwärmt 3 min. Nach der Filtration wird die Absorption bei 412 mμ gemessen. Der Äthylenoxydgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Bei visuellen Bestimmungen wird als Vergleichslösung eine Lösung mit 125 mg K-Chromatlösung in 100 ml Wasser empfohlen (1 ml = 10 μg Äthylenoxyd). Die Bestimmung wird nur durch Substanzen gestört, die Formaldehyd bilden. Beleganalysen zeigen die Anwendungsfähigkeit des Verfahrens. — *Darstellung der Reagenslösung.* 25 g Ammoniumacetat, 3 ml Eisessig und 0,2 ml redestilliertes Acetylaceton werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

[1] Analyst **82**, 587—589 (1957). Ind. Hyg. Res. Labs. The Frythe, Welwyn, Herts. (England). H. Zimmer

Eine empfindliche Methode zur Bestimmung von Parathion (E 605) in der Luft beschreibt J. C. Gage[1]. — *Arbeitsweise.* Die Luftprobe wird mit einer Geschwindigkeit von 5 l/min durch 3 Scheiben Filtrierpapier (Whatman Nr. 1) oder durch 0,5 g Cellulosepulver (für Chromatographie) bei einem Säulendurchmesser von 16 mm geleitet. Sowohl Teilchen als auch Dampf werden dabei zurückgehalten. Das Parathion wird mit 10 ml einer Mischung aus Äthanol und 1 n Salzsäure (1+1) eluiert, ohne Erhitzen durch 2—5minutiges Schütteln mit 0,1 g Zinkstaub, der durch Zugabe von 1 Tropfen 2%iger Kupfersulfatlösung verkupfert wird, reduziert und anschließend in bekannter Weise als Azofarbstoff bestimmt[2]. Als Kupplungskomponente empfiehlt der Autor Sulfoäthyl-m-toluidin an Stelle des sonst meist verwendeten Naphthyl-äthylendiamins. Fügt man den Zinkstaub der Cellulosepulversäule vor der Absorption zu, so erfolgt die Reduktion bereits in der Säule. In 200 l einer Testatmosphäre, die erwartungsgemäß 0,1 mg Parathion je Kubikmeter enthalten sollte, wurden 80—100% wiedergefunden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 291—294 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn, Herts. (England). — [2] Averell, P. R., u. M. V. Norris: Analyt. Chemistry **20**, 753 (1948). — Gage, J. C.: Analyst **75**, 189 (1950); vgl. diese Z. **133**, 237 (1951). W. Fischer

Wasser, Abwasser. M. J. Taras, J. R. Rossum, R. E. Frazier und T. E. Larson[1] stellen *Methoden zur Methanbestimmung* zur Diskussion, die in der 11. Aufl. der „Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial

Wastes" abgedruckt werden sollen. Von quantitativen Bestimmungsmethoden werden zwei in Betracht gezogen und genau beschrieben, nämlich die Anzeigemethode für brennbares Gas („Combustible Gas Indicator Method") und die Verbrennungsmethode im Orsatapparat. Bei dem ersten Verfahren wird zunächst das Lösungsgleichgewicht zwischen dem Methan in der Lösung und im Gasraum oberhalb der Lösung hergestellt. Dann bestimmt man den Partialdruck des Methans im Gasraum, indem man das Gas über einen heißen Platindraht leitet, an welchem das Methan katalytisch verbrennt. Die erzeugte Verbrennungswärme erhöht den elektrischen Widerstand des Platindrahtes. Die Widerstandsänderung wird im Vergleich zu einem Bezugsdraht gemessen. Die Methode zeichnet sich durch Einfachheit, rasche Ausführung und große Empfindlichkeit aus. Das Orsatverfahren gibt für Methangehalte von 4—5 mg/l und mehr genaue Resultate und gestattet die Unterscheidung zwischen Methan und anderen brennbaren Gasen. Bei sehr kleinen Gehalten werden die Ergebnisse ungenau.

[1] J. Amer. Water Works Assoc. **49**, 1077—1084 (1957). Standard Methods Committee of Amer. Water Works Assoc. (USA). KLAUS BRODERSEN

Der Einfluß von Chlorid bei der Bestimmung organischer Substanzen bzw. absorbierten Sauerstoffs mit Dichromat wurde von W. M. CAMERON und T. B. MOORE[1] untersucht. Chlorid wird von Dichromat zu freiem Chlor oxydiert. Eine Korrektur unter der Annahme vollständiger Oxydation führt nicht zu genauen Werten. Da der Katalysator ($AgNO_3$) das Chlorid als schwer oxydierbares AgCl fällt, wurde eine Fällung des Chlorids bzw. eine vollständige Oxydation des Chlorids vor Zugabe des $AgNO_3$-Katalysators versucht. Dabei konnte der Fehler bei günstigen Konzentrationen auf einen geringen Wert gesenkt werden. Besonders ungünstig liegen die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid und Stickstoff, da letzterer durch das entstehende freie Chlor und teilweise auch direkt durch Dichromat oxydiert werden kann. In solchen Fällen ist eine Korrektur viel schwieriger. Es wird eine empirische Korrektur empfohlen.

[1] Analyst **82**, 677—682 (1957). Mogden Works, Isleworth, und Tar and Ammonia Prod. Works, East Ham (England). HILDEGARD PLUSKAL

E. F. MOHLER jr. und L. N. JACOB[1] haben die *photometrischen Methoden zur Bestimmung phenolischer Verbindungen in Wässern* mit Nitrosophenol[2], mit Dibromchinonchlorimid[3], mit 4-Aminoantipyrin[4], durch IR-Absorptionsmessung[5] und durch UV-Absorptionsmessung[6] einem Vergleich unterzogen. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß die 4-Aminoantipyrin-Methode[4] die schnellste und genaueste aller genannten Bestimmungsmethoden selbst bei Phenolgehalten von nur wenigen Teilen in einer Milliarde Teilen Wasser ist. Die UV-Absorptionsmessung ist für alle Arten von Phenolverbindungen auch in sehr verdünnten Lösungen anwendbar, während die anderen obengenannten Methoden gegenüber verschiedenen Phenolderivaten unempfindlich sind.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1369—1374 (1957). Sun Oil Co., Toledo, Ohio (USA). — [2] LYKKEN, L., R. S. TRESEDER u. V. ZAHN: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 103 (1946). — [3] GIBBS, H. D.: J. biol. Chemistry **71**, 445 (1927). — ETTINGER, M. B., u. C. C. RUCHHOFT: Analyt. Chemistry **20**, 1191 (1948). — [4] ETTINGER, M. B., C. C. RUCHHOFT und R. J. LISHKA: Analyt. Chemistry **23**, 1783 (1951); vgl. diese Z. **139**, 57 (1953). — [5] SIMARD, R. G., I. HASEGAWA, W. BANDARUK u. C. E. HEADINGTON: Analyt. Chemistry **23**, 1384 (1951); vgl. diese Z. **136**, 119 (1952). — [6] SCHMAUCH, J. L., u. H. M. GRUBB: Analyt. Chemistry **26**, 308 (1954); vgl. diese Z. **144**, 209 (1955). KLAUS BRODERSEN

Ein verbessertes jodometrisches Verfahren zur Phenolbestimmung in Gaswerksabwässern, bei denen die Störungen durch Schwefelverbindungen, wie Sulfide, Thiocyanate und Mercaptane ausgeschaltet sind, beschreiben R. Püschel und H. Grubitsch[1]. — *Arbeitsvorschrift.* 50 ml der klaren Probelösung mit etwa 10 mg Phenolen werden im Scheidetrichter mit 40 ml Butylacetat 1 min kräftig durchgeschüttelt. Zur Fällung von vorhandenem Schwefelwasserstoff versetzt man in kleinen Anteilen mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak [1:1] bis zur Lösung des auftretenden Niederschlages versetzt und auf 100 ml aufgefüllt) und schüttelt bis durch Blaufärbung der wäßrigen Phase ein Kupferüberschuß zu erkennen ist. Der Inhalt des Scheidetrichters wird filtriert, dann trennt man die wäßrige Phase ab und extrahiert nochmals mit 40 ml Butylacetat. Man verwirft die wäßrige Phase, vereinigt die Butylacetatschichten, schüttelt sie dreimal mit je 30 ml 10%iger Natronlauge je 1 min aus, vereinigt die natronalkalischen Phasen und füllt auf 500 ml auf. In einer Doppelbestimmung versetzt man je 10 ml der Lösung im Jodzahlkolben mit 5 ml 0,1 n Bromatlösung und 5 ml Kaliumbromidlösung (32 g/1000 ml), säuert mit je 5 ml Salzsäure (1:3) an und bewahrt 2 Std unter Lichtabschluß auf. Nach beendeter Bromierung setzt man 1 g festes Kaliumjodid zu und titriert nach 1—2 min das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärke als Indicator) zurück. Beleganalysen mit und ohne Zusatz von Schwefelwasserstoff zeigen, daß die üblichen Titrationsfehler nur unwesentlich überschritten werden.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 266—270 (1957). T. H. Graz (Österreich). H. Zimmer

Ein Verfahren zur nephelometrischen Bestimmung von Arsen in Kupfer oder Kupferlegierungen beschreiben M. C. Steele und L. J. England[1]. Arsen wird in der zu untersuchenden Probe mittels unterphosphoriger Säure zu metallischem Arsen reduziert. Die kolloide As-Lösung ist bei Gehalten unter 0,5% über 8 Std beständig. Sn, Ni, Pb, Fe, Mn, P, Si, Bi, Al sowie Nitrat und Chlorid stören in Konzentrationen von 0,5% die Bestimmung nicht. — *Ausführung.* 0,5 g der zu untersuchenden Probe wird in 25 ml etwa 30%iger Schwefelsäure unter Zusatz von 3—4 ml konz. Salpetersäure gelöst und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Nach dem Verkochen der Stickoxyde versetzt man mit 2 ml 1%iger Kaliumpermanganatlösung, erwärmt bis zur vollständigen Fällung des Mangandioxyds, fügt 1—2 ml gesättigter Ammoniumpersulfatlösung zu und kocht die Lösung bis zur vollständigen Auflösung von MnO_2. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 100 ml aufgefüllt und 10 ml davon werden mit 10 ml Reagenslösung (Bougault-Reagens, siehe unten) versetzt und in ein kochendes Wasserbad gebracht. Nach einer Kochzeit von 30 ± 1 min wird abgekühlt, das Volumen mit 9 n Salzsäure auf 20 ml eingestellt und die Absorption bei 612 mμ gemessen. Der As-Gehalt wird einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnommen. Vergleiche mit anderen As-Bestimmungsmethoden zeigen, daß das Verfahren den gebräuchlichen Methoden in der Genauigkeit gleichwertig ist. Jedoch müssen die Wasserbadtemperatur mit 100° C und die Kochzeit mit 30 ± 1 min genau eingehalten werden. — *Darstellung der Reagenslösung.* 20 g Na-Hypophosphit werden in 20 ml Wasser gelöst und mit 200 ml konz. Salzsäure versetzt. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgesaugt und die Lösung kühl aufbewahrt. Nach einer Woche wird noch einmal filtriert und die Lösung im Dunkeln aufbewahrt.

[1] Analyst **82**, 595—597 (1957). Metal Manuf. Ltd., Fort Kembla, N. S. W. (Australien). H. Zimmer

Um die Reste des Elektrolyten zu bestimmen, die bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers haften bleiben, waschen J. Kinnunen und B. Merikanto[1] das Probestück mit Wasser und titrieren zunächst die freie Schwefelsäure,

nach Zusatz von Nitrilotriacetat auch das gebundene Sulfat mit Alkalilauge. — *Ausführung.* Man kocht 300—800 g der Probe 15 min mit dest. Wasser, überführt die Lösung in ein anderes Gefäß und titriert mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot. Dann gibt man 0,1 n Nitrilotriacetatlösung in 1 ml-Portionen hinzu und titriert gleichzeitig die freiwerdenden, dem Sulfat äquivalenten H^+-Ionen mit 0,1 n Natronlauge. Die Titration ist beendet, wenn ein weiterer Zusatz von Nitrilotriacetatlösung keine Änderung der Indicatorfarbe mehr bewirkt. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 1,603 mg S bei der ersten und 3,206 mg S bei der zweiten Titration. — *Nitrilotriacetatlösung.* Man löst 19,11 g Nitrilotriessigsäure in 190 ml n Natronlauge und 500 ml heißem Wasser, verdünnt mit Wasser auf 900 ml, titriert mit n Natronlauge gegen Methylrot bis zum Farbumschlag nach Gelb und füllt auf 1 l auf.

[1] Chemist-Analyst **46**, 62 (1957). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).
G. Denk

Zur colorimetrischen Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen (0,5 bis 0,001% Cu), Hüttenprodukten und Pigmenten, wie Eisenoxydrot, Zinkoxyd u. a., empfiehlt F. Oehlmann[1] das Verfahren mit 2,2′-Dichinolyl[2], das kürzlich als Normbestimmung für Kupfer in allen Arten von Eisen und Stahl vorgeschlagen worden ist[3]. — *Arbeitsweise. a) Aluminiumlegierungen.* 1 g der Legierung wird mit 35 ml 8 n Salzsäure (gegebenenfalls unter Zugabe einiger Tropfen Wasserstoffperoxyd) gelöst. Man verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in 25 ml 2 n Salzsäure, spült mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (5 ml) der erhaltenen Lösung wird in einem 100 ml-Scheidetrichter nacheinander mit 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 5 ml 10%iger Weinsäurelösung versetzt und mit Ammoniak auf p_H 5—6 eingestellt. Anschließend gibt man 10 ml einer 0,02%igen Lösung von 2,2′-Dichinolyl in Isoamylalkohol hinzu, schüttelt kräftig 5 min, wartet, bis sich die beiden Phasen getrennt haben und zentrifugiert die rotviolette organische Schicht 3—5 min. Die nun erhaltene klare Farblösung wird im Pulfrich-Photometer (Filter S 53) mit Nitratlampe unter Verwendung von 1 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung photometriert. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0—0,1 mg Kupfer folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. — *b) Hüttenprodukte* (Minenmehl). 1 g der Probe wird zur Zerstörung organischer Bestandteile 10 min im Muffelofen bei 800° C geglüht. Man läßt abkühlen, nimmt den Glührückstand mit 25 ml Schwefelsäure (1:1) auf, dampft bis zum Auftreten weißer Schwefelsäurenebel ein, verdünnt den Eindampfrückstand mit Wasser, filtriert in einen 500 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und entnimmt einen aliquoten Teil (5 ml) der erhaltenen Lösung zur Kupferbestimmung, die in der beschriebenen Weise durchgeführt wird. — *c) Pigmente* (Eisenoxydrot und Zinkoxyd). 2 g Pigment werden mit 100 ml konz. Salzsäure unter Zugabe von 2 ml 10%iger Wasserstoffperoxydlösung bei bedecktem Becher gelöst. Die Lösung wird auf etwa 30 ml eingeengt, anschließend mit 40 ml Wasser verdünnt, in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (5 ml) wird zur Kupferbestimmung entnommen und wie oben angegeben weiterbehandelt. — Im Original ist eine Herstellungsvorschrift für das Reagens angegeben.

[1] Chem. Techn. **9**, 599—600 (1957). Dtsch. Amt Material- u. Warenprüf., Halle (Saale). — [2] Hoste, J.: Anal. chim. Acta **4**, 23 (1950); Guest, R. J.: Analyt. Chemistry **25**, 1484 (1953); vgl. diese Z. **134**, 201 (1951/52); **143**, 45 (1954). — [3] J. Iron Steel Inst. **182**, 301 (1956).
K. Machner

Die gravimetrische Bestimmung von Barium in Zirkoniummetall und einigen Zirkoniumsalzen beschreiben L. Silverman und K. Trego[1]. Barium beeinträchtigt schon in kleinen Mengen die Haltbarkeit von Zirkoniummetall, das in

natriumgekühlten Hochtemperatur-Atomreaktoren Verwendung findet. Vor der Bariumbestimmung muß Zirkonium vollständig entfernt werden. Die Bestimmung der kleinen Bariummengen (0,5—30 mg) als Sulfat gibt nach den Versuchen der Verff. nur mit überschüssigem Ammoniumsulfat als Fällungsreagens genaue Resultate. Mit Schwefelsäure erhält man zu niedrige, mit Natriumsulfat viel zu hohe Werte. Zirkonium wird durch doppelte Fällung mit Salzsäure als Zirkoniumoxychlorid und anschließende Kupferronfällung-Chloroformextraktion entfernt. Optimal bleiben in Salzsäure (3:1) etwa 80% Zirkonylchlorid ungelöst. Unsauberes Zirkonylchlorid enthält bis zu 0,015% Barium, „gereinigtes" Handelsprodukt 0,004%, kristallisiertes Zirkoniummetall in Stangen 0,000%, Zirkoniummetell in Blättern 0,003% Barium. Es können 0,001% reproduziert werden. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g Zirkoniummetallspäne werden in einer großen Platinschale mit 10 ml Wasser versetzt und mit 25 ml Fluorwasserstoffsäure bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Zirkonylchlorid wird mit 40 ml konz. Salzsäure gefällt, etwa 12 g feste Borsäure werden zur Bindung der Flußsäure zugefügt. Man engt vorsichtig auf etwa 5 ml ein, fügt 25 ml Wasser und 125 ml konz. Salzsäure zu, kühlt auf Eis, saugt auf dem Glasfiltertiegel ab und wäscht kurz mit möglichst wenig kalter Salzsäure (3:1). Die Fällung wird wiederholt. Im Scheidetrichter fügt man zur Lösung 15 ml Salzsäure, 75 ml Wasser und 100 ml wäßrige 6%ige Kupferronlösung (Salzsäurekonzentration insgesamt 10%) und schüttelt mit 100 ml Chloroform aus. Die noch grüne wäßrige Phase wird nochmals mit 100 ml Chloroform extrahiert und das jetzt eisen- sowie zirkonfreie wäßrige Filtrat auf die Hälfte eingedampft. Nach Zufügen von 100 ml Salpetersäure und Einengen auf die Hälfte wird mit 25 ml Salpetersäure + 15 ml Perchlorsäure fast bis zur Trockene abgeraucht. Dann kocht man 5 min leicht mit 50 ml Wasser, filtriert, wäscht mit heißer 2%iger Salzsäure, verwirft den Rückstand, verdünnt auf 150 ml, neutralisiert mit Ammoniak (1:1) und stellt mit Salzsäure (1:1) auf den p_H-Wert 0,65 ein. Nun werden in der Siedehitze 15 ml frische 50%ige Ammoniumsulfatlösung tropfenweise unter Rühren zugefügt und das Volumen markiert. Nach weiteren 15—20 min leichten Kochens füllt man wieder auf und fügt weitere 15 ml 50%ige Ammoniumsulfatlösung zu. Bei leichtem Kochen fällt nun feinkristallines Bariumsulfat aus. Man ergänzt wieder mit Wasser zur Marke, läßt über Nacht stehen, filtriert unter Verwendung von Filtrierpapierschleim und wäscht mit heißem Wasser, das 1% Ammoniumsulfat und 0,1% Schwefelsäure enthält. Schließlich wird im Porzellantiegel bei 850° C verascht, getrocknet und gewogen. — Die Originalvorschrift enthält weitere Einzelheiten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 280 (1957). North American Aviation, Inc., Canoga Park, Calif. (USA). B. Sansoni

Stahl. *Zur photometrischen Aluminiumbestimmung* hat H. Lilie[1] sein früher veröffentlichtes Verfahren[2] dahin abgeändert, daß an Stelle des Aluminons jetzt Eriochromcyanin verwendet wird. Dies hat den Vorteil, daß das Beersche Gesetz erfüllt ist. — *Arbeitsweise.* Man löst 1 g Stahl in 40 ml Schwefelsäure (1:5) unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure, dampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein, nimmt mit Wasser und 50 ml Salzsäure (1:1) auf, filtriert in einen 500 ml-Meßkolben und füllt nach Auswaschen mit heißem salzsäurehaltigem Wasser (10 ml Salzsäure [D 1,19] auf 1 l Wasser) zur Marke auf. — *Bereich 0 bis 0,2% Al.* 100 ml der Auffüllung werden in einem 200 ml-Meßkolben aufgefüllt und 25 ml davon (= 25 mg Einwaage) in einen 200 ml-Meßkolben entnommen. Nach Zusatz von 75 ml Wasser und 15 ml Thioglykolsäure (5 ml der handelsüblichen 97%igen Säure werden zu 1 l verdünnt) neutralisiert man unter starkem Schütteln mit 2 n Natronlauge, bis die Lösung eine braunviolette Färbung annimmt.

(Entsteht hierbei ein grüner Niederschlag, so ist zuviel Lauge zugegeben worden, und die Probe ist zu verwerfen.) Man versetzt nacheinander mit 7,5 ml 1 n Salzsäure, 7,5 ml Acetatpuffer (300 g krist. Natriumacetat-trihydrat löst man in Wasser, filtriert, versetzt mit 6 ml Eisessig und verdünnt zu 1 l) und 10 ml 0,1%iger wäßriger Eriochromcyaninlösung. Man erhitzt zum beginnenden Sieden, kühlt unter fließendem Wasser ab und füllt zur Marke auf. Nach 15 min photometriert man mit Filter S 53 und Quecksilberlampe (Pulfrich-Photometer) gegen eine Blindlösung, die unter Verwendung von 25 ml reiner Eisen(III)-sulfatlösung ($\simeq$ 25 mg Fe) in der gleichen Weise wie die Probe hergestellt ist. — *Bereich 0—2,0% Al.* 50 ml der Ausgangslösung werden in 250 ml Meßkolben aufgefüllt, von dieser Zwischenverdünnung werden 25 ml (= 10 mg Einwaage) in einen 200 ml-Meßkolben entnommen und wie oben weiter behandelt. Als Kompensationslösung dient eine Eisen(III)-sulfatlösung mit $\sim$10 mg Fe/25 ml. — Zur *Aufstellung der Eichkurve* werden je 25 ml der betreffenden Eisenlösung in 200 ml-Meßkolben mit steigenden Mengen einer Aluminiumlösung bekannten Gehaltes versetzt und wie die Probe weiterbehandelt. Bei Neuansatz der Farb- und Thioglykolsäurelösung muß eine neue Eichreihe durchgeführt werden.

[1] Chem. Techn. 9, 364 (1957). Dtsch. Amt Material- u. Warenprüf. Halle (Saale). — [2] Lilie, H., und B. Sturzebecher: Chem. Techn. 8, 672 (1956); vgl. diese Z. 158, 60 (1957). H. Garschagen

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Silicium in legierten Stählen modifiziert M. T. Hall[1] die von C. O. Ingamells[2] beschriebene Reduktion der Siliciummolybdänsäure mit Zinn(II)-oxalat. — *Arbeitsweise.* 0,500 g Probe werden unter gelindem Erwärmen in 70 ml Schwefelsäure (1:19) gelöst, tropfenweise mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung bis zum bleibenden Mangandioxydniederschlag versetzt und 1 min schwach gekocht. Man klärt durch tropfenweise Zugabe von 2%iger Wasserstoffperoxydlösung und füllt zu 200 ml in einem Meßkolben auf. 10 ml der Auffüllung versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 30 ml Wasser, 10 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung sowie nach 5 min mit 20 ml Schwefelsäure (1:3) und schüttelt gut durch. Zur klaren Lösung gibt man sofort 10 ml Zinn(II)-oxalatreagens[2], mischt gut, füllt auf und photometriert nach 10 min bei 650 mμ gegen Wasser. Ein Blindwert der Reagentien ist mit anzusetzen. — *Aufstellung der Eichkurve.* Man löst 2,5 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 70 ml Schwefelsäure (1:19), behandelt mit Kaliumpermanganat- sowie Wasserstoffperoxydlösung und füllt auf 200 ml auf. Zu je 10 ml dieser Auffüllung gibt man steigende Mengen einer Standardsiliciumlösung (0,5347 g Siliciumdioxyd werden in einer Platinschale mit 4 g wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und nach dem Filtrieren zu 1 l aufgefüllt; 10 ml dieser Lösung werden zu 100 ml verdünnt: 1 ml = 0,025 mg Si) entsprechend Siliciumgehalten von 0—2% und behandelt weiter wie oben. — Alle verwendeten Glasgeräte sollen möglichst aus Pyrexglas sein. Weitere Einzelheiten sind der Arbeit von Ingamells[2] zu entnehmen.

[1] Chemist-Analyst 46, 64—66 (1957). Royal Techn. Coll., Salford, Lancas. (England). — [2] Chemist-Analyst 45, 10 (1956); vgl. diese Z. 154, 72 (1957).
H. Garschagen

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens in Platinlegierungen mit *α,α'-Dipyridyl* beobachtete M. Grat-Cabanac[1], daß sich die Farbe nach Zugabe des Reagenses nicht entwickelte, wenn das Platin mit Zinkstaub entfernt worden war. Genauere Untersuchungen zeigten, daß die Methode brauchbare Werte liefert, wenn das Gewichtsverhältnis Zn/Fe in der Lösung unter 25 bleibt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 17, 348 (1957). Fac. Sci., Toulouse (Frankreich).
G. Denk

Über die spektrochemische Analyse mit direkter Ablesung von nichtmetallischen Materialien der Aluminiumindustrie berichten R. H. Black und P. E. Lemieux[1]. Sie behandeln die Bestimmung der *Oxyde von Fe, Mn, Ni, Si, Ti, Zn, Ca, Ga, Na und V in* Al_2O_3, Bauxit und kohlehaltigen Materialien. Das Analysenmaterial wird fein pulverisiert und im Verhältnis 1:2 mit Graphitpulver vermischt. Als Bezugssubstanz wird noch Kupferoxyd zugesetzt. Die Mischung wird in die Bohrung der unteren Spektralkohlenelektrode gefüllt und im Gleichstromdauerbogen mit 10 Amp. angeregt. Die obere Elektrode ist konisch zugespitzt. Der Elektrodenabstand beträgt 5 mm und die Belichtungszeit 30—40 sec. Als Bezugslinien dienen für die Analyse von Bauxit Cu 5218 Å; für die Analyse von Al_2O_3 die Al-Linie 2568 Å. Als Analysenlinien verwenden die Verff. in Al_2O_3 die Linien Fe 3021, Mn 2594, Ni 3415, Si 2516, Ti 3373, Zn 3345, Ca 4227, Ga 4172, Na 3302, und V 4379 und in Bauxit die Linien Si 3906, Ti 3373, Fe 2607 und Al 2568. Das ARL-Quantometer wird an Hand synthetisch hergestellter Standardproben eingestellt. In mehreren Tabellen werden die Reproduzierbarkeit, die Zusammensetzung typischer Analysenfälle und Vergleiche mit chemischen Bestimmungen sowie der Zeitbedarf für die verschiedenen Schritte des Analysenganges dargestellt. Der mittlere Fehler liegt in der Größenordnung von 5%. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt durchschnittlich 15 min je Probe.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1141—1144 (1957). Aluminium Labs., Ltd., Arvida, Quebec (Canada). J. van Calker

Eine flammenphotometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Natrium und Kalium in Brennstoffaschen wird von W. Schuhknecht und H. Schinkel[1] angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 500 mg feingepulverte Aschenprobe werden in einem Platintiegel mit etwas dest. Wasser aufgeschlämmt und zweimal nach Zugabe von je 10 ml Flußsäure und 2 ml Schwefelsäure (1:2) auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit heißem dest. Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, kurz erwärmt und in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt. Nach Zugabe von Bromkresolgrünlösung (0,2 g/100 ml) wird bis zum Farbumschlag mit Ammoniak versetzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit dest. Wasser aufgefüllt. Nach dem Absetzen des Niederschlages oder Filtration werden 25 ml dieser Lösung abpipettiert und 25 ml Aluminiumnitratlösung (500 g $Al[NO_3]_3 \cdot 9\ H_2O$/l) zugegeben. Diese Lösung wird flammenphotometrisch untersucht. — Die Ammoniakfällung soll den störenden Eisengehalt abtrennen und die Aluminiumnitratzugabe die Störungen durch Calcium unterdrücken. — Flammenphotometrisch wird zuerst der Kaliumgehalt ermittelt, da die Kaliumanalyse durch Natrium nicht gestört wird. Die Eichkurve erstreckt sich von 0—25 mg K_2O/100 ml. Für die Natriumbestimmung haben die Verff. wegen der Störung durch Kalium vier Eichkurven, je von 0—10 mg Na_2O/100 ml mit 0, 5, 10 bzw. 25 mg K_2O als Parameter aufgestellt. Zur Untersuchung wird ein Filterinstrument benutzt. Die maximalen Abweichungen liegen für Kalium bei $\pm$ 0,08% und für Natrium bei $\pm$ 0,03%.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 275—277 (1957). Chem. Hauptlab. der Saarbergwerke. F. Rosendahl

Röntgenspektrometrische Bestimmung von Caesium und Rubidium in Glimmer, Feldspat und Beryll. J. M. Axelrod und I. Adler[1] benutzen ein Röntgenfluorescenzspektrometer mit vier Auswertekanälen, Lithiumfluoridkristall, einer Machlett OEG 60 T-Röntgenröhre und Krypton-Halogen gefüllte Zählrohre. Die Röntgenröhre wird mit 50 kV und 30 mA betrieben. Die Verff. wählen zur Rubidiumanalyse Strontium und zur Caesiumanalyse Jod als inneren Standard. 0,940 g Probenmaterial werden mit 0,050 g Silberjodid, 0,010 g Strontiumcarbonat und 1 g

eines Aluminium-Carborundumgemisches 1 Std gemörsert und anschließend gepreßt. Mit ihrer Apparatur erhalten die Verff. für 1% Caesium eine Zählrate von 25 Impulsen/sec über einem Untergrund von 25 Imp./sec und für 0,2% Rubidium eine von 125 Imp./sec über einem Untergrund von 85 Imp./sec. Die Genauigkeit der Analyse liegt bei 10% relativ. Ein Vergleich dieser Methode mit flammenphotometrischen Werten und Aktivierungsanalysen zeigt eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. In der Reproduzierbarkeit unterscheiden sich die drei Methoden nicht, nur die Aktivierungsanalyse hat eine bessere Nachweisempfindlichkeit als die beiden anderen Methoden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1280—1281 (1957). U. S. Geolog. Survey, Washington, D. C. (USA). F. ROSENDAHL

Zur Bestimmung von Bleispuren in Gesteinen bringen A. D. MAYNES und W. A. E. MCBRYDE[1] die feingepulverten Materialien je nach deren Zusammensetzung auf verschiedene Weise in Lösung, trennen das Blei von störenden anderen Metallen mit Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat in Chloroform ab und bestimmen es colorimetrisch mit Dithizon nach dem Reversionsverfahren von H. IRVING, E. J. RISDON und G. ANDREW[2]. — *Arbeitsweise.* Man trocknet die Gesteinsproben nach dem Pulvern 1 Std bei 110° C und stellt Einwaagen mit wenigstens 10 μg Pb her. Sie werden in geeigneter Weise in Lösung gebracht, wofür Verff. ausführliche Vorschriften geben. Aus den ungefähr 5,3 n salzsauren Mineralösungen wird durch Schütteln mit mindestens 3 Portionen (je $^1/_4$ des Volumens der Analysenlösung) Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminatlösung in Chloroform (hergestellt aus Diäthylamin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform nach N. STRAFFORD, P. F. WYATT und F. G. KERSHAW[3] und 1:19 mit Chloroform verdünnt) alles Wismut (neben Kupfer, Eisen u. a.), jedoch noch kein Blei extrahiert. Dieses geht erst nach dem Verdünnen der wismutfreien Lösung auf eine Salzsäurekonzentration von 1,5 n in (3 frische Portionen) Carbaminatlösung (welche bei Sphen nur 1:9 verdünnt wird) über, wobei Thallium und andere Metalle in der wäßrigen Schicht verbleiben. Aus dem alles Blei enthaltenden Carbaminatextrakt verdampft man das Chloroform, zerstört im Rückstand die organische Substanz durch Erhitzen mit 0,4 ml Perchlorsäure (oder Schwefelsäure) und 1 ml Salpetersäure bis zum Rauchen, verdünnt mit Wasser unter Nachspülen mit 3 ml verd. Salpetersäure (1:99) auf 25 ml, fügt Ammoniak-Cyanidlösung (im Liter 20 g mit Dithizon gereinigtes KCN + 150 ml Ammoniak [D 0,90]) bis zu einem p_H-Wert zwischen 9 und 10 und 2 ml fast gesättigte, schwach ammoniakalische, mit Dithizon gereinigte Ammoniumtartratlösung hinzu und schüttelt mit Dithizonlösung in Chloroform (0,5 mg in 100 ml) so oft aus, bis zuletzt 2 aufeinanderfolgende 1 ml-Portionen rein grün bleiben. Um an der Glaswand des Schütteltrichters adsorbiertes Blei (etwa 5% der Gesamtmenge) mitzuerfassen, gießt man die alkalische Lösung ab, wäscht den Trichter mit 15 ml verd. Salpetersäure (1:99), macht die Waschlösung mit 3 ml Ammoniak-Cyanidlösung alkalisch und extrahiert das abgelöste Blei mit einigen ml Dithizonlösung. Alle Dithizonextrakte sammelt man in einem 25 ml-Meßkolben und füllt mit reinem Chloroform auf. Mit einem Rotfilter (595 mμ), dessen Absorptionsmaximum möglichst nahe bei der Farbe des freien Dithizons liegt, mißt man erst den Original-Chloroformextrakt, dann den durch Schütteln mit 5 n Schwefelsäure revertierten Extrakt. Die Differenz der beiden Absorptionen ist der Bleimenge proportional. — Bei Bleigehalten zwischen 17 und 2400 mg in 1 kg Gestein waren die Ergebnisse auf 2—3% reproduzierbar. — Die Originalarbeit enthält ausführliche Angaben über die Reinigung der Reagentien und Herstellung der Lösungen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1259—1263 (1957). Univ. Toronto, Ontario (Canada). — [2] J. chem. Soc. **1949**, 537; vgl. diese Z. **131**, 356 (1950). — [3] Analyst **70**, 232 (1945). F. NEUMANN

Die photometrische Methode der Molybdänbestimmung in Wolframerzen hat P. G. JEFFERY[1] verbessert. Der Verf. stellt fest, daß in phosphor-citronensaurer Lösung die Bildung des Wolfram-Toluol-3,4-dithiol-Komplexes weitgehend verzögert und bei der nachfolgenden Extraktion mit Leichtpetroleum nur der gebildete Molybdän-Dithiolkomplex extrahiert wird. — *Ausführung.* 1 g feingepulvertes Wolframerz wird mit 8 g Natriumhydroxyd im Eisen- oder Nickeltiegel aufgeschlossen und danach die Schmelze mit Wasser, das einige Tropfen Alkohol enthält, ausgelaugt. Der Rückstand wird über ein gehärtetes Filter abfiltriert und gut mit heißer 2%iger Natriumcarbonatlösung gewaschen. Das Filtrat füllt man im 250 ml-Meßkolben auf. Eine aliquote Abnahme (max. 40 μg MoO_3) wird in einen mit Stopfen verschließbaren Kolben gegeben, dann werden 10 ml 100%ige Citronensäurelösung, 1 ml Eisenlösung (1 g reinen Eisendraht löst man in 20 ml Schwefelsäure [1 + 1] und verdünnt auf 1 l) und so lange 90%ige Phosphorsäure zugesetzt, bis alles Natriumhydroxyd neutralisiert ist, schließlich wird noch ein Überschuß von 5 ml zugefügt. Nun verdünnt man auf 50 ml, gibt 5 ml Toluol-3,4-dithiollösung (1 g Reagens in 300 ml 1%iger Natronlauge lösen, dann mit 5 ml Thioglykolsäure versetzen und im Kühlschrank aufbewahren) zu und läßt 1 Std bei Raumtemperatur stehen. Anschließend versetzt man mit genau 10 ml Leichtpetroleum und extrahiert den Molybdänkomplex durch 3maliges Schütteln von etwa 90 sec Dauer. Nach Abtrennung der organischen Phase wird ihre Absorption gegen einen Blindansatz bei 630 und 680 nm gemessen. Die Einmeßkurven werden bei den angegebenen Wellenlängen unter den gleichen Bedingungen mit steigenden Mengen Molybdän- und Wolframtestlösung aufgestellt. Bei Molybdängehalten über 500 μg/ml ist nur die Messung bei 680 nm notwendig, da dann der Einfluß des Wolframs zu vernachlässigen ist. Die Übereinstimmung bei 3 verschiedenen Erzproben mit den spektrographisch gefundenen Werten ist gut, nach der Thiocyanatmethode von F. S. GRIMALDI und R. C. WELLS[2] findet man 4- bis 5mal so hohe Werte!

[1] Analyst **82**, 558—563 (1957). Geolog. Survey, Uganda. — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 315 (1943). H. POHL

Bei der Bestimmung von Bor in borhaltigen Düngemitteln benützen E. BOVAY und A. COSSY[1] zur Entfernung störender Anionen und Kationen das Verfahren von E. SCHÜTZ[2], der den auf p_H 4 eingestellten wäßrigen Auszug nacheinander durch einen Kationenaustauscher (Amberlite IR 120) und dann durch einen Anionenaustauscher (Amberlite IRA 400) schickt. Der Anionenaustauscher wird mit Formiat vorbehandelt. Man gibt 50 ml der Probelösung auf die Austauschersäule[2], spült 2mal mit je 15 ml Wasser nach, wobei man den Durchlauf verwirft, eluiert sodann mit 160 ml Wasser und füllt das Eluat zu 200 ml auf. Man erhält so eine Lösung, die 5 g Düngemittel in 1 l entspricht. Abweichend von SCHÜTZ nehmen aber die Verff. die Bestimmung von Bor flammenphotometrisch vor mit Hilfe des Beckman DU-Spektrophotometers mit Elektronenverstärker und Zusatzgerät für Flammenphotometrie. Sie messen bei 548 mμ und einer Spaltbreite von 0,17 mm, einer Apparateempfindlichkeit von 0,1 bei voller Empfindlichkeit des Verstärkers, einem Sauerstoffdruck von 0,7 atü und einem Wasserstoffdruck von 0,35 atü. Die Standardlösung enthält 0,1 mg B/ml (5,715 g H_3BO_3 in 1 l Wasser lösen, dann auf das 10fache verdünnen). Man pipettiert 5, 10, 15, 20 und 25 ml dieser Lösung in 100 ml Meßkolben, fügt zu jedem Kolben 150 mg reiner Ameisensäure und füllt auf 100 ml auf. Man stellt eine Eichkurve zwischen 0 und 25 mg B/l auf, indem man 100% Durchlässigkeit mit der Lösung von 25 mg/l festlegt.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 59—63 (1957). Stat. Féd. Essais Agricol., Lausanne (Schweiz). — [2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 213 (1953); vgl. diese Z. **142**, 130 (1954). L. ACKER